

Palladiumreiche Telluride

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Manuel Janetzky

aus Nürnberg

Marburg/Lahn 2008

Vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität-Marburg als Dissertation am 29. 05. 2008
angenommen.

Erstgutachter

Prof. Dr. B. Harbrecht

Zweitgutachter

Prof. Dr. W. Massa

Tag der mündlichen Prüfung am 06. 06. 2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2002 bis Mai 2008 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Harbrecht angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Methoden	5
2.1	Präparation	5
2.2	Probenanalyse	6
2.2.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	6
2.2.2	Röntgen-Einkristalldiffraktometrie	6
2.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)	8
2.2.4	ICP-MS	9
2.2.5	XANES	10
2.3	Differenzrasterkalorimetrie	11
2.4	Messung der Magnetisierung	11
2.5	Messung des elektrischen Widerstands	12
2.6	Quantenchemische Rechnungen	12
2.7	Gruppe-Untergruppe-Beziehungen	13
3	Präparation von Ausgangsmaterialien zur Synthese bzw. für XANES	15
4	Pd₁₃Te₃	17
4.1	Einleitung	17
4.2	Darstellung	19
4.3	Charakterisierung und Eigenschaften	20
4.3.1	Pulverdiffraktometrie	20
4.3.2	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands	23
4.3.3	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	24
4.3.4	Chemisches Verhalten	24
4.3.5	Strukturbestimmung	25
4.4	Kristallstruktur	27
4.4.1	Merkmale der elektronischen Struktur und interatomare Abstände	31
4.5	Zusammenfassung	34
5	Pd_{20-X}Te₇ ($0 \leq X \leq 1$)	35
5.1	Einleitung	35
5.2	Darstellung	37
5.3	Charakterisierung und Eigenschaften	38
5.3.1	Pulverdiffraktometrie	38
5.3.2	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands	40
5.3.3	Strukturbestimmung	41

5.4	Kristallstruktur	43
5.4.1	Merkmale der elektronischen Struktur und interatomare Abstände	47
5.5	Zusammenfassung	51
6	Pd₈Te₃	53
6.1	Einleitung	53
6.2	Darstellung	53
6.3	Charakterisierung und Eigenschaften	54
6.3.1	Pulverdiffraktometrie	54
6.3.2	Strukturbestimmung	54
6.4	Kristallstruktur	60
6.4.1	Modell ohne Inkommensurabilität	60
6.4.2	Berücksichtigung der Inkommensurabilität	63
6.4.3	Merkmale der elektronischen Struktur und interatomare Abstände	65
6.5	Zusammenfassung	69
7	Pd₅Te₂	71
7.1	Einleitung	71
7.2	Darstellung	73
7.3	Charakterisierung	74
7.3.1	Pulverdiffraktometrie	74
7.3.2	Strukturbestimmung	75
7.4	Kristallstruktur	78
7.5	Merkmale der Elektronenstruktur und interatomare Abstände	85
7.6	Zusammenfassung	89
8	Pd₄Br₄Te₃	91
8.1	Einleitung	91
8.2	Darstellung und Charakterisierung	92
8.3	Physikalische Eigenschaften	95
8.3.1	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes	95
8.3.2	Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität	96
8.4	Strukturbestimmung	97
8.5	Kristallstruktur	99
8.6	Valenzzuordnung	105
8.6.1	Vergleich interatomarer Abstände	105
8.6.2	Extended-Hückel-Rechnungen	107
8.6.3	XANES Spektroskopie	109
8.7	Zusammenfassung	112
9	K₂PdBr₆ - Synthese und Struktur	113
10	Zur Konstitution des Systems Palladium-Tellur	115
11	Zusammenfassung	123

1 Einleitung

Metallreiche Telluride — und als solche sollen im folgenden Telluride verstanden werden, die Metallstoffmengenanteile von mehr als 50% enthalten — der Übergangsmetalle sind bisher nur von einigen valenzelektronenarmen Übergangsmetallen und den Platin- und Münzmetallen bekannt. In Tabelle 1.1 ist eine Übersicht über einige bisher bekannte Vertreter gegeben.

Tabelle 1.1: Übersicht über einige bekannte metallreiche Telluride.

Valenzelektronenarme Übergangsmetalle	
Sc	Sc ₂ Te [1], Sc ₈ Te ₃ [2], Sc ₉ Te ₂ [3]
Ti	Ti ₅ Te ₄ [4]
V	V _{4.64} Te ₄ [5]
Y	Y ₈ Te ₃ [2]
Zr	Zr ₃ Te [6], Zr ₂ Te [7], Zr ₅ Te ₄ [8]
Nb	Nb _{4.74} Te ₄ [9], Nb ₅ Te ₄ [10]
Hf	Hf ₂ Te [11], Hf ₃ Te ₂ [12]
Ta	Ta _{1.6} Te [13–15], Ta ₂₁ Te ₁₃ [16], Ta ₉₇ Te ₆₀ [17], Ta ₆ Te ₅ [15]
Platinmetalle	
Ni	Ni ₃ Te ₂ [18], Ni _{2.88} Te ₂ [18], Ni _{2.60} Te ₂ [19], Ni _{1.29} Te [18]
Rh	Rh ₃ Te ₂ [20]
Pd	„Pd _{3.5} Te“ [21], „Pd ₂₀ Te ₇ “ [22], Pd ₉ Te ₄ [23], Pd ₃ Te ₂ [24] Weitere Phasen mit unbekannter Struktur [25–31],
Münzmetalle	
Cu	Cu _{2–d} Te [32], Cu _{1.8} Te [33], Cu _{1.77} Te [34], Cu _{1.75} Te [35], Cu ₇ Te ₄ [34,35], Cu _{1.36} Te [36]
Ag	Ag ₂ Te [37], Ag _{5–x} Te ₃ [38]

Bemerkenswerte strukturelle Eigenschaften weisen z. B. das erste quasikristalline Chalkogenid Ta_{1.6}Te [13–15], das Beugungsbilder mit zwölfzähliger Symmetrie liefert und dessen Approximanten Ta₂₁Te₁₃ [16] und Ta₉₇Te₆₀ [17] auf. Die metallreichen Telluride der valenzelektronenarmen Übergangsmetalle unterscheiden sich strukturell und chemisch von den metallreichen Telluriden der Platinmetalle. Die Kristallstrukturen der metallreichen Telluride der valenzelektronenarmen Übergangsmetalle zeigen häufig eine anisotrope Verteilung von Metall- und Telluratomen, wobei die Metallatome sich teils in Motiven anordnen, die Ausschnitte aus typischen Metallatompäckungen darstellen. Diese Ausschnitte sind voneinander durch Telluratome getrennt. Auch Strukturen mit isotroper Verteilung der Te-Atome sind bekannt. Metall-Metall-Wechselwirkungen spielen für den Zusammenhalt der Verbindungen eine wichtige Rolle. Die Telluride sind häufig

hydrolyselabil. Synthetischer Zugang zu diesen Telluriden erfordert meist Temperaturen von über 1300 K. Dann können durch Reduktion der Di- oder SesquTelluride mit elementarem Metall in Tantal- oder Molybdäntiegeln metallreiche Telluride erhalten werden.

In den Kristallstrukturen der platinmetallreichen Telluride zeigt sich meist keine räumliche Separation der Nichtmetall- und Metallatome in getrennte Bereiche. Die Atome sind häufig annähernd isotrop verteilt. Hochtemperatur-Phasen [39] und Randlösungsphasen [26] zeigen sogar statistische Fehlordnung der beiden Komponenten. Die entscheidenden Beiträge zur Stabilität der Verbindungen sind meist die positiven Metall-Tellur-Wechselwirkungen. Die Verbindungen sind hydrolysestabil, teils sogar stabil gegen wässrige Lösungen von Säuren. Die Stabilität der metallreichen Palladiumtelluride geht sogar so weit, daß sie unter geochemischen Bedingungen erhalten werden. Deswegen kommen sie als Mineralien vor. So sind z. B. Keithconnit [40,41] mit einem Palladiumstoffmengenanteil von ca. 74% und ein unbenanntes Palladiummineral mit ca. 73% Palladiumstoffmengenanteil [42] bekannt. Für die Darstellung platinmetallreicher Telluride sind in der Regel wesentlich niedrigere Synthesetemperaturen (<900 K) erforderlich, als für die Synthese der metallreichen Telluride der valenzelektronenarmen Übergangsmetalle. Wegen der geringen Neigung der Platinmetalle, sich mit Sauerstoff zu verbinden und der niedrigen Schmelzpunkte der Phasen kann die Synthese in verschweißten, evakuierten Quarzglasampullen unter Aufschmelzen und Nachtempnern der Probe durchgeführt werden.

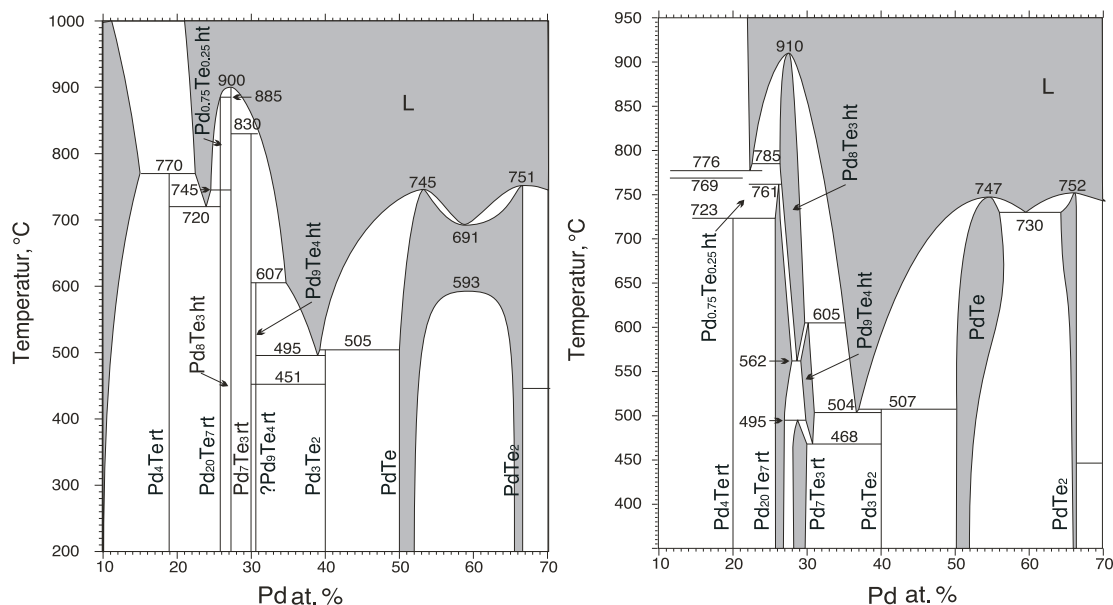


Abbildung 1.1: Rechts: Das Phasendiagramm des Systems Palladium-Tellur wie von Schuster und Ipser publiziert [25], links: Das Phasendiagramm des Systems Palladium-Tellur wie von Kim, Chao und Cabri veröffentlicht. Beide wurden der Pauling-File-Datenbank entnommen [43].

Den ersten belegten synthetischen Zugang zu metallreichen Palladiumtelluriden schafften Røst und Grønvold 1956 [27]. Sie entdeckten im metallreichen Zustandsgebiet min-

destens vier Phasen. Das metallreiche Phasengebiet des Systems Palladium-Tellur war Gegenstand weiterer Untersuchungen [25,26,28–30]. Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Aufklärung der Konstitution des palladiumreichen Teils des Zustandsgebietes gelegt. Die Untersuchungen wurden hauptsächlich mittels Thermoanalyse, EDX/EMPA und Pulverdiffraktometrie durchgeführt. Die erstellten Phasendiagramme sind jedoch nicht konsistent zueinander, siehe Abbildung 1.1.

Strukturaufklärung an den palladiumreichen Telluriden wurde mittels Elektronenbeugung an dünnen Filmen von Khar'kin, Imamov und Semiletov [21] betrieben. Ein Strukturmodell für die Kristallstruktur von „Pd_{3,5}Te“ wurde entwickelt. Zusätzlich konnten sie mögliche Zellparameter weiterer Telluride ermitteln [44]. Schubert und Matković [23, 24] berichteten über die mit Röntgen-Einkristallmethoden ermittelten Strukturen der Telluride Pd₉Te₄ und Pd₃Te₂. Schubert und Wopersnow [22] schlossen aus der Analyse von Röntgen-Pulverdaten, daß „Pd₂₀Te₇“ isotyp zum Antimonid Pd₂₀Te₇ sei.

In Anbetracht dessen, daß Palladiumtelluride mehrfach untersucht wurden, aber nur von wenigen die Struktur durch Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte, ist es wahrscheinlich, daß Kristallzucht durch Aufschmelzen und Nachtempern schwierig durchführbar ist. Diese Hindernisse bei der Kristallzucht, die durch das thermische und kinetische Verhalten der Verbindungen bedingt sind, konnten durch Anwendung chemischen Transports umgangen werden. Die Synthese der Palladiumtelluride konnte sehr effektiv durch Hinzufügen kleiner Mengen an Halogeniden (PdCl₂, PdBr₂) zu den Ausgangsgemengen durchgeführt werden. Untersuchungen von Raub et. al. [45] zeigten Hinweise auf Supraleitfähigkeit in tellurreichen Palladiumtelluriden. Deshalb wurden die palladiumreichen Telluride mit magnetischen Messungen und Widerstandsmessungen charakterisiert, sofern phasenreine Proben zur Verfügung standen. Um den Vergleich der Messdaten mit der Theorie zu ermöglichen, wurden die Merkmale der elektronischen Struktur ausgewählter Vertreter auf extended-Hückel-Niveau berechnet und analysiert. Durch strukturelle Charakterisierung der Verbindungen mit Röntgen-Einkristallmethoden konnten die Zusammensetzungen und Strukturen ermittelt werden. Die Strukturen wurden untereinander und zu einfachen Strukturen, wie der Wolfram-Typ-Struktur, in Bezug gesetzt durch Anwendung von Gruppe-Untergruppe-Analyse und Erstellung von Bärnighausen-Stammbäumen. Durch Kenntnis der Strukturen wurde eine auf Pulverdiffraktometrie beruhende Phasenanalyse ermöglicht. In Kombination mit thermoanalytischen Methoden konnten die Phasenbeziehungen der zuvor teils unbekannten Phasen ermittelt werden.

Es gelang im Rahmen dieser Dissertation sieben Palladiumtelluride (Pd_XTe_{X-1} ($X \approx 0.1$), Pd₁₃Te₃, Pd_{20-X}Te₇ ($0 \leq X \leq 1$), Pd₈Te₃, Pd₅Te₂, Pd₉Te₄ und Pd₃Te₂) herzustellen. Die zuvor unbekannten Kristallstrukturen der Verbindungen Pd₁₃Te₃, Pd_{20-X}Te₇ ($0 \leq X \leq 1$), Pd₈Te₃ und Pd₅Te₂ konnten aufgeklärt werden. Zusätzlich konnte ein neues Platinmetallhalogenidchalkogenid, Pd₄Br₄Te₃, durch Festkörpersynthese hergestellt werden.

2 Experimentelle Methoden

2.1 Präparation

Die Synthese der Proben erfolgte in Quarzglasampullen bei Ar-Unterdruckatmosphäre. Die Ampullen hatten einen Innendurchmesser von 8 bzw. 10 mm. Für Umsetzungen bei Temperaturen von unter 770 K wurden auch Ampullen mit einem Innendurchmesser von 4 mm verwendet. Die zur Synthese notwendigen Edukte, Palladium (Palladium, Pulver, 99.9%, Merck, oder Stücke eines Palladiumrohrs, Plansee, 99.9%), Tellur (Tellur, Stücke, Fluka, 99.999+%) und ein Palladiumhalogenid (PdCl_2 oder PdBr_2 , Herstellung siehe Kapitel 3) wurden auf Wägebapier eingewogen. In eine bei Unterdruck (ca. 5 -50 Pa) zweimalig ausgeheizte, nach dem Abkühlen mit Ar (99.998%, Messer) befüllte Quarzglasampulle wurden die Edukte mittels eines aus Wägebapier gefalteten Trichters eingefüllt. Die Te-Stücke wurden aufgrund deren im Vergleich zu den anderen Edukten geringeren Neigung am Wägebapier anzuhaften, zuletzt eingefüllt. Nach dem Befüllen wurde die Quarzglasampulle evakuiert, bis ein Druck von ca. 5 Pa erreicht war. Dann wurde die Ampulle mit einer Erdgas-Sauerstoff-Flamme verschweißt. Die Umsetzung erfolgte in elektrisch beheizten, programmgesteuerten Widerstandsöfen, die Umsetzungstemperaturen von 730 K bis 1200 K ermöglichten.

Durch Auswägen des Trichters konnte bei einzelnen Proben festgestellt werden, daß die Menge an anhaftendem Edukt normalerweise geringer als 1 mg war, meist nur um 0.3 mg. Der zusätzliche Eduktverlust, der durch an oberhalb der Abschmelzstelle anhaftendes Material verursacht wurde, wurde auf ähnliche Größenordnungen geschätzt. Der durch die Ungenauigkeit der Waage bedingte Wägefehler ist um mindestens eine Größenordnung geringer, also vernachlässigbar. Die Einwaage lag typischerweise bei 200-500 mg, zusätzlich zu 5-50 mg PdCl_2 oder PdBr_2 . Damit ergibt sich ein Fehler von maximal 0.2 Prozentpunkten bezogen auf den Stoffmengenanteil von Pd.

Von der Verwendung von Palladiumiodid oder Iod zur Präparation wurde abgesehen, da ein Einbau in Kristalle wegen der dem Tellur ähnlichen Elektronendichte röntgenographisch nicht detektierbar gewesen wäre. Experimente mit TeBr_4 anstelle von PdBr_2 brachten unter der Annahme, daß sich dieses vollständig zu Te und PdBr_2 umsetzt, keine abweichenden Ergebnisse. Nach kontrollierter Abkühlung der Präparate wurden weder visuell noch röntgenographisch Hinweise auf Anwesenheit von Tellurhalogeniden gefunden.

Nach der Synthese konnten die Proben durch Waschen mit verdünnter, wässriger Kaliumbromidlösung und Wasser größtenteils von anhaftenden Palladiumhalogeniden gereinigt werden.

Um zu überprüfen, ob die erhaltenen Ergebnisse auch für halogenidfreie Proben gültig sind, wurden stichprobenartig Präparate ohne Halogenidzusatz in Quarzglasampullen hergestellt. Auch das Aufschmelzen von gepreßten Gemengen im Lichtbogen eignete sich zur Synthese halogenidfreier Proben. Die beobachtete Massenverluste bei diesen Synthesen waren geringer als 1%.

2.2 Probenanalyse

2.2.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Philips-Goniometer PW 1130, PW 1710 oder X'Pert-MPD (Alle Cu- K_α -Strahlung) aufgezeichnet. Dazu wurden die fein zerriebenen Proben auf einem Silicium-Einkristall aufgebracht. Die Aufarbeitung der Meßdaten erfolgte mit X'Pert Plus [46]. An Pulverdiffraktogrammen ausgewählter, ein- oder mehrphasiger Präparate wurde Rietveld-Profilanpassung [47, 48] mit X'Pert Plus [46] durchgeführt. Für die Rietveld-Anpassung benötigte Strukturparameter wurden entweder den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen* oder den folgenden Quellen entnommen: $\text{Pd}_{1-X}\text{Te}_X$ [26], PdBr_2 [49], PdCl_2 [50], Pd_9Te_4 [23], Pd_3Te_2 [24], PdTe [51], PdTe_2 [52].

2.2.2 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

Datenerfassung

Die Sammlung von Reflexintensitätsdaten von Kristallen wurde mit einem Vierkreis-Diffraktometer (Diffractis 586, Mo- K_α , Enraf-Nonius, Delft) oder einem Einkreis-Diffraktometer mit Bildplattendetektor (IPDS, Mo- K_α , Stoe & Cie, Darmstadt) durchgeführt. Hinsichtlich der Größe (0.08 bis 8 mm³) geeignete Kristalle wurden ausgewählt und mit hochviskosem Schliffett an eine in einer Messinghülse mit Wachs befestigten Glaskapillare (Durchmesser 0.1 bis 0.8 mm) angeklebt. Die Messinghülse wurde an einem Goniometerkopf befestigt. Nach Zentrierung des Kristalls im Röntgenstrahl erfolgte die Messung.

* $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, siehe Tabelle 4.3 auf Seite 26 und Tabelle 4.4 auf Seite 27, $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$, drei verschiedene Parametersätze mit verschiedenem X, siehe Tabelle 5.3 auf Seite 43 und Tabelle 5.2 auf Seite 42, Pd_8Te_3 siehe Tabelle 6.4 auf Seite 59 und Tabelle 6.3 auf Seite 58, Pd_5Te_2 siehe Tabelle 7.3 auf Seite 77 und Tabelle 7.4 auf Seite 78 und $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$, siehe Tabelle 8.3 auf Seite 98 und Tabelle 8.4 auf Seite 104

Die Nutzung des Flächendetektordiffraktometers gestattete häufig schon nach wenigen orientierenden Aufnahmen eine generelle Beurteilung der Kristallqualität. Des weiteren konnten anhand der aus den orientierenden Aufnahmen gewonnenen Daten Messparameter optimiert werden (2θ -Bereich, Belichtungszeit, Abstand der Bildplatte vom Kristall, φ -Bereich und -Inkrement).

Vor der Messung der Reflexintensitäten mit einem Vierkreisdiffraktometer war die Orientierung des Kristalls zu bestimmen. Dazu wurden zuerst -wenn möglich- 25 beliebige Reflexe mit einer Suchroutine gesucht. War die Struktur des Kristalls bekannt, wurden nach Indizierung 25 besonders intensitätsstarke, möglichst gleichmäßig im Raum verteilte Reflexe im Bereich von 15 bis $25^\circ\theta$ ausgesucht und deren Position genau ermittelt. Die Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener Reflexposition wurde iterativ auf Werte kleiner als $0.02^\circ\theta$ optimiert. Dazu wurde aus den gemessenen Reflexpositionen jeweils eine Orientierungsmatrix bestimmt und anschließend die Reflexpositionen erneut vermessen. Zur Datensammlung wurde die Intensität an Bragg-Orten innerhalb eines bestimmten θ -Bereichs ermittelt. Während der Intensitätsdatensammlung wurde anhand von zwei bis vier intensitätsstarken Reflexen in regelmässigen Abständen die Orientierung des Kristalls überprüft.

Datenauswertung, Strukturlösung und -verfeinerung

Die Aufbereitung der Messdaten (LP-Korrektur, Untergrundkorrektur) erfolgte für Daten, die mit einem Vierkreisdiffraktometer gemessen wurden, mit JANA-2000 [53] oder XCAD-4 [54]. Die Umwandlung der als Bilddateien vorliegenden Reflexinformationen der mit Flächendetektordiffraktometern vermessenen Kristalle zu auslesbaren Reflexdateien wurde mit Stoe-Software [55,56] durchgeführt.

Eine Absorptionskorrektur wurde unter Vorgabe der groben mittels CCD-Kamera und FACEIT [55] bestimmten Gestalt des Kristalls nach Optimierung der Kristallgestalt mittels X-SHAPE [57] in JANA-2000 [53] durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte unter Verwendung direkter Methoden mit dem Programm SHELXS-97 [58]. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit JANA-2000. Testweise wurden auch mit SHELXL-97 [58] Verfeinerungen durchgeführt. Die Abweichungen der dabei erzeugten Strukturmodelle waren vernachlässigbar, auch unterschieden die Gütefaktoren sich nicht signifikant. JANA-2000 wurde verwendet, weil die darin implementierte Möglichkeit Reflexe für die Kristallgestaltsoptimierung auszuwählen und an X-SHAPE [57] weiterzugeben, um anschließend mit JANA-2000 eine numerische Absorptionskorrektur durchzuführen, sich als vorteilhaft erwies. Des weiteren erlaubte JANA-2000 die Analyse von Auslöschungsbedingungen. Die graphische Darstellung von Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Karten war ein weiterer Vorteil von JANA-2000. Zusätzlich dazu ermöglichte JANA-2000 die Erstellung von Strukturmodellen für inkommensurabel modulierte Strukturen.

Minimiert wurde die Funktion:

$$P = \sum_{hkl} w(|F_c| - |F_o|)^2 \quad (2.1)$$

F_o : Beobachteter Strukturfaktor,

F_c : Berechneter Strukturfaktor

Der Gewichtungsfaktor w ist standardmässig definiert als:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|)} \quad (2.2)$$

σ : Standardabweichung

Eine Beurteilung der Qualität der Lösungsvorschläge erlauben die Gütewerte wR und R :

$$wR = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}} \quad (2.3)$$

$$R = \frac{\sum_{hkl} (|F_o| - |F_c|)}{\sum_{hkl} (|F_o|)} \quad (2.4)$$

Auch die Korrelationen zwischen Parametern verschiedener Atome sind zur Beurteilung der Qualität der Strukturmodelle entscheidend. Hohe Korrelationen können ein Hinweis auf fehlerhafte Raumgruppensymmetrie sein.

2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) und Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Der Beschuss von Proben mit beschleunigten Elektronen in Unterdruckatmosphäre entfernt durch Wechselwirkung mit den Bindungselektronen diese aus dem Wirkungsbereich der Atomrümpfe. Elektronen geringerer Bindungsenergie können die freigewordenen Zustände unter Abgabe von Energie besetzen. Der Relaxationsprozess bedingt bei ausreichender Anregungsenergie die Aussendung von Röntgenstrahlung. Das Muster, das sich aus den Energiedifferenzen zwischen Zuständen und Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt, ist für jedes Element charakteristisch. Die Nomenklatur der Linien ergibt sich aus der Haupt- und Nebenquantenzahl des Zustands des emittierten Elektrons ($K, L_{II}...$) und der Differenz der Hauptquantenzahlen der beteiligten Zustände ($\alpha, \beta...$). Die Detektion der Linienenergien und -intensitäten kann zur qualitativen und halbquantitativen Elementaranalyse herangezogen werden.

Zusätzlich wurde die Probe zeilenweise mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Rückstreu- und Sekundärelektronen werden mit einem Szintillationszähler detektiert und mit einem Photomultiplier verstärkt. Man erhält ein ortsabhängiges Intensitätsmuster, das in ein Helligkeitsverteilungsmuster umgerechnet wird, was eine bildhafte Darstellung der untersuchten Objekte gestattet.

Untersuchung der Proben erfolgte nach Aufbringen auf selbstklebenden Graphitplättchen, die an Al-Trägern befestigt waren, mit einem Rasterelektronenmikroskop (Cam Scan CS 4DV), an dem ein energiedispersives Röntgenmikroanalysesystem angeschlossen war (Noran Instruments). Die Röntgenstrahlung von Elementen mit Ordnungszahlen kleiner 6 ist zu niederenergetisch, um mit dem vorliegenden System nachgewiesen werden zu können.

Wegen der Oberflächensensitivität der Methode erwies sie sich zur Ermittlung genauer Probenzusammensetzungen als unzureichend, besonders dann, wenn geringe, auf der Oberfläche anhaftende Spuren von Palladiumhalogeniden vorhanden waren.

2.2.4 ICP-MS

Da EDX nur eine Abschätzung der in Verbindungen enthaltenen Stoffmengen von Pd und Te erlaubte, wurde nach einer weiteren Methode gesucht, die eine möglichst exakte Bestimmung der in Proben enthaltenen Elementstoffmengen erlaubt. Die Wahl fiel auf die Analyse mittels ICP-MS (inductive coupled plasma-mass spectrometry). Beide Hauptkomponenten (Pd, Te) lassen sich mit hoher Empfindlichkeit und ohne Störeinflüsse mittels Massenspektrometrie erfassen. Nachteilig ist, daß die in Festform vorliegenden Proben nicht ohne Aufbereitung verarbeitet werden können. Die Probenvorbereitung erfolgte durch Auflösen der Proben (15-50 mg) in heißer HNO_3 oder heißem Königswasser. War Königswasser zur Lösung notwendig, wurde HCl weitestgehend abgeraucht, und dann mit HNO_3 aufgefüllt. Durch exakte Einwaage von Te bzw. Pd und Auflösen in HNO_3 und anschließendem Verdünnen wurden Kalibrierlösungen erstellt, die 1 ppb bis 100 ppb an Pd bzw. Te enthielten. Auch eine Blindlösung wurde präpariert. Um Palladium- bzw. Tellurgehalte in den Proben zu erhalten, die innerhalb des kalibrierten Bereichs lagen, wurden die Proben um den Faktor 10000 verdünnt. Zur Verdünnung aller Proben inklusive der Standards wurde 0.6%ige HNO_3 -Lösung verwendet. Es wurde zu jeder Probe eine gleiche, definierte Menge an Yttrium(III)-Lösung hinzugefügt, um die Gerätedrift erfassen und korrigieren zu können. Der Gehalt der Proben an Yttrium betrug 10 ppb. Zur Messung wurden dreimal für je 60 s mit Pausen von je 30 s die bei Masse 89 (Yttrium), 106 und 108 (Palladium) und 125 und 126 (Tellur) eintreffenden Teilchen detektiert. Palladium- und Tellurgehalte der ursprünglichen Proben wurden unter Berücksichtigung der Kalibration und der Drift des Gerätes errechnet. Es zeigte sich jedoch, daß die ermittelten Stoffmengenanteile um bis zu 5 Prozentpunkte von den bei der Synthese vorgegebenen abwichen. Die pulverdiffraktometrisch ermittelten Stoffmengenanteile kamen eher denen der Einwaagen näher. Die Abweichungen waren nicht systematisch. Mögliche Fehlerquelle könnte die Verflüchtigung von Te bei der Probenaufbereitung sein.

2.2.5 XANES

Wenn Materie mit Photonen beschossen wird, können diese unter Aussendung von Elektronen absorbiert werden. Dieses Phänomen wird photoelektrischer Effekt genannt [59, 60]. Die Mindestenergie, die ein Photon benötigt, um ein Elektron aus dem Einflußbereich der Atomrümpfe zu entfernen, entspricht der Bindungsenergie des Elektrons. Die Bindungsenergien der Elektronen sind für jedes Element spezifisch und sind zusätzlich von der chemischen Umgebung des Elektronen emittierenden Atoms abhängig. Der Vergleich von Kantenenergien verschiedener Verbindungen, die das gleiche Element in verschiedenen chemischen Umgebungen enthalten, kann Hinweise auf die Bindungsverhältnisse in den Verbindungen liefern.

XANES (X-ray absorption near edge spectroscopy) wurde am HASYLAB (Hamburg) an den Messplätzen X1 und E4 in Transmission durchgeführt. Die Strahlintensität wurde auf 60% reduziert um Mehrfachbeugung auszuschließen. Gemessen wurden die XANES-Spektren der Pd-K-Kante, der Br-K-Kante und der Te- L_{III} -Kante. Kalibration erfolgte auf die Energie simultan gemessener Palladiumfolie (Pd-K-Kante, 24350 eV [61]) bzw. Goldfolie (Au- L_{II} -Kante, 13734 eV [61]) bzw. eines KI-Preßlings (I- L_{III} -Kante, 4557 eV [61]). Die Intensität des einfallenden, des durch die Probe und des durch das Referenzmaterial geschwächten Strahls wurde mit drei Ionisationskammern detektiert. Die Kantenlage wurde durch Ermittlung der Wendepunkte der Messkurve, d. h. den Nulldurchgang der zweiten Ableitung der Messkurve festgelegt.

Die Probenpräparation erfolgte durch Verdünnen der zu messenden Proben mit Polyethen und Pressen der Proben zu Preßlingen von 0.5 cm Durchmesser bei einer Preßkraft von 10 MN. Die Probenmengen wurden darauf ausgelegt einen relativen Kantensprung von 1 bis 1.5 zu erreichen. Die verwendeten Probenmengen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Probenmengen in mg, die für XANES-Spektroskopie an der Pd-K, Br-K und Te- L_{III} Kante verwendet wurden.

Probe	Pd-K	Br-K	Te- L_{III}
PdTe	11	-	3
PdTe ₂	14	-	2.5
PdBr ₂	15	3	-
K ₂ PdBr ₆	24	3	-
Pd ₄ Br ₄ Te ₃	11	6	4

2.3 Differenzrasterkalorimetrie

Differenzrasterkalorimetrie (DSC, differential scanning calorimetry) wurde verwendet, um Phasenumwandlungen und Schmelzpunkte von Proben zu bestimmen. Ein Kalorimeter DSC setsys 16/18 der Firma Setaram mit einem Pt/PtRh (10%)-Thermoelement wurde dafür verwendet. Die Temperaturkalibrierung erfolgte durch Bestimmung der Schmelzpunkte von Zn (99.999% Chempur), Ag (99.9%, Roth), und Au (99.99% Setaram). Die Proben (ca. 10-60 mg) wurden ohne weitere Vorbehandlung oder als Preßling in ein Quarzglasgefäß mit einem Außendurchmesser von 5 mm und einem flachen Boden eingebracht. Dann wurden sie unter Ar-Unterdruckatmosphäre bei Kühlung mit einem Sand-Wasser-Bad mit einer Erdgas-Sauerstoff-Flamme auf eine Länge von ca. 1.3 cm abgeschmolzen. Die Proben wurden gegen eine Referenz aus Quarzglas mit ähnlicher Gesamtmasse vermessen. Aufheiz- und Abkühlraten von 1 Kmin^{-1} bis 10 Kmin^{-1} wurden innerhalb eines Messbereichs von 650 bis 1300 K verwendet. Mindestens zwei Zyklen wurden vermessen um die Reproduzierbarkeit der beobachteten thermischen Effekte zu überprüfen. Die Temperaturen der Effekte wurden für thermisch invariante Effekte über den sogenannten „onset point“ der Aufheizkurve abgelesen. Zum Ablesen der Temperaturen der Schmelzpunkte und der thermisch varianten Effekte wurden die Punkte der Aufheizkurve herangezogen, an denen das Ereignis beendet war. Semiquantitative Auswertung der Flächeninhalte der Effekte erlaubte einen Vergleich der Enthalpien der Effekte.

2.4 Messung der Magnetisierung

Die zu untersuchende Substanz wurde abgewogen und in einen Probenhalter aus Gelatine oder Kunststoff (PTFE) eingebracht. Die Messung der Magnetisierung der Probe wurde mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS, Quantum Design, San Diego) im Temperaturbereich von 10-300 K bei magnetischen Feldstärken von 0 bis 5.5 Tesla durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Palladiumzylinder. Aus der Magnetisierung und der Masse der Probe wurde die Molsuszeptibilität der Probe errechnet:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{(\mathbb{M} - D_{ph})M}{Hm} \quad (2.5)$$

\mathbb{M} : Magnetisierung der Probe,

D_{ph} : Beitrag des Probenhalters,

M : Molare Masse der Probe,

H : Magnetfeld,

m : Probenmasse

2.5 Messung des elektrischen Widerstands

Widerstandsmessungen wurden meist an zu Quadern gepressten Pulverproben im Temperaturbereich von 10-300 K durchgeführt. An diese wurden mittels Silberleitlack jeweils vier Silberdrähte angebracht. Die Proben wurden auf einer Glimmerplatte, die auf einer Kupferplatte aufgebracht war mit Wärmeleitpaste befestigt. So wurde ein guter thermischer Kontakt zwischen Probe und Kryostat bei gleichzeitiger elektrischer Isolation gewährleistet. Die Messung des Spannungsabfalls über der Probe erfolgte bei konstantem Strom (Konstantstromquelle R6144, Advantest, Tokyo) mit einem Spannungsmessgerät (34420A, Hewlett Packard, Loveland) nach der Vierpunkt-Gleichstrommethode [62]. Zur temperaturabhängigen Messung wurde die Probe in einem evakuierbaren Heliumkryostaten (CTI-Cryogenics, Darmstadt) platziert. Temperaturen im Bereich von 10 bis 300 K wurden durch Gegenheizen mit einer elektrischen Widerstandsheizung erzeugt. Die Probenaussmaße und die Abstände der Kontakte voneinander wurden vermessen. Der spezifische Widerstand wurde nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\rho = \frac{Uhb}{Id} \quad (2.6)$$

U : Spannung,

h : Probenhöhe,

b : Probenbreite,

I : Strom,

d : Abstand der inneren Kontakte.

2.6 Quantenchemische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programm YAeHMOP [63] durchgeführt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ wurde zusätzlich eine Rechnung mit einem optimierten Parametersatz von Corbett und Chen [64] durchgeführt. Die Zustandsdichte und die Kristallorbitalüberlapppopulation sind qualitativ unverändert gegenüber der mit YAeHMOP-Standard-Parametern erzeugten.

Tabelle 2.2: Parameter für extended Hückel-Rechnungen.

Orbital	H_{ii}	ζ_1	c1	ζ_1	c2
Br 4s	-22.07 eV	2.588			
Br 4p	-13.10 eV	2.131			
Te 5s	-20.80 eV	2.510			
Te 5p	-14.80 eV	2.160			
Pd 5s	-7.32 eV	2.190			
Pd 5p	-3.75 eV	2.152			
Pd 4d	-12.02 eV	5.983	0.5264	2.613	0.6373

2.7 Gruppe-Untergruppe-Beziehungen

Um Kristallstrukturen besser in den Kontext einzuordnen, ist es hilfreich sie in Beziehung mit anderen, möglichst einfachen Kristallstrukturen zu setzen. Ein eleganter Weg, dies zu bewerkstelligen ist die Erstellung eines Bärnighausen-Stammbaums [65,66]. Dazu wird ausgehend von einer hochsymmetrischen Struktur (dem Aristotyp) Symmetrieabbau zu niedrigersymmetrischen Strukturen (den Hettotypen) betrieben. Der Symmetrieabbau kann über klassengleiche Übergänge erfolgen, dann ändert sich die Kristallklasse beim Übergang nicht. Isomorphe Übergänge sind ein Spezialfall der klassengleichen Übergänge, dabei bleibt der Raumgruppentyp unverändert. Ein Beispiel für einen klassengleichen Übergang ist der Übergang von der W-Typ-Struktur zur CsCl-Typ-Struktur, wie in Abbildung 4.7 auf Seite 28 veranschaulicht. Die andere Möglichkeit des Symmetrieabbaus ist der translationengleiche Übergang. Dabei erfolgt keine Änderung der Gitterparameter der im primitiven Gitter aufgestellten Strukturen. Ein Beispiel dafür ist der in Abbildung 5.7 auf Seite 45 dargestellte Übergang von der BiF_3 -Typ-Struktur zur HgNa_3 -Typ-Struktur. Der Index entspricht dem Gewinn an zusätzlichen Freiheitsgraden — und damit dem Verlust an Rotations- oder Translationssymmetrie. Die Wyckofflagen des Aristotyps verändern sich beim Abbau zum Hettotyp gemäß dem Index. Ein Abbau mit dem Index 2 kann deshalb eine Aufspaltung einer Lage in zwei Lagen unter Erhaltung der Lagesymmetrie bedingen. Alternativ dazu kann die Lagesymmetrie um den Faktor 2 erniedrigt werden. Bei dem in Abbildung 4.7 auf Seite 28 gezeigten Abbau von der CsCl-Typ-Struktur zur BiF_3 -Typ-Struktur spaltet z. B. die Lage 1a in zwei Lagen gleicher Lagesymmetrie ($m\bar{3}m$) auf. Die Lagesymmetrie ($m\bar{3}m$) der Lage 1b wird hingegen um den Faktor 2 zu ($\bar{4}3m$) erniedrigt. Beim Abbau nach größeren Indizes können auch beide Vorgänge kombiniert erfolgen. Nützliche Hilfsmittel zur Erstellung von Gruppe-Untergruppe-Stammbäumen sind: International Tables for Crystallography, A [67] und A1 [68], SUBGROUPGRAPH [69] und WYCKSPLIT [70].

3 Präparation von Ausgangsmaterialien zur Synthese bzw. für XANES

Palladiumbromid, PdBr_2

wurde durch Auflösen von 2 g Palladium in ca. 30 mL heißer wässriger, ca. 4 mL Br_2 (Acros Organics 99+% extra pure) enthaltender HBr (Acros Organics 48% in H_2O pure tech.) und anschließendem Verdampfen der Flüssigkeit gemäß [71] erzeugt. Der erhaltene dunkelweinrote Rückstand wurde für wenige Stunden bei 620 K an Luft in einem Korundschiffchen getrocknet. Röntgenographisch ist das Produkt phasenrein, Strukturparameter: $C2/c$, $mC12$, $a = 1291.1(8)$ pm, $b = 395.6(2)$ pm, $c = 658.7(3)$ pm, $\beta = 102.49(3)^\circ$, die Anpassung erfolgte unter Verwendung der in [49] gegebenen Parameter.

Palladiumchlorid, PdCl_2

wurde durch Oxidation von ca. 1 g Palladiumpulver in einem Strom aus Ar und Cl_2 (99.8%) bei 800 K in einem Röhrenreaktor hergestellt. Das ziegelrote Reaktionsprodukt enthielt geringe Mengen an nicht abreagiertem Palladium, Strukturparameter: $Pnmm$, $oP6$, $a = 381.3(2)$ pm, $b = 333.8(2)$ pm, $c = 1108.8(6)$ pm, Parameter für die Anpassung entnommen aus [50].

Palladiumtellurid, PdTe

wurde durch Aufschmelzen äquimolarer Mengen von Tellur und Palladium (Gesamtmenge 0.5 g) in einer unter Ar-Unterdruck befüllten Quarzglasampulle bei 900 K und anschließendem Nachbehandeln bei 700 K für sechs Tage hergestellt. Das Präparat war röntgenographisch rein ($P6_3/mmc$, $hP4$, $a = 414.34(3)$ pm, $c = 566.09(5)$ pm, die Anpassung erfolgte unter Verwendung der in [51] gegebenen Parameter.

Palladiumditellurid, PdTe₂

wurde durch Aufschmelzen von Tellur und Palladium (Gesamtmenge 0.5 g) in einer unter Ar-Unterdruck befüllten Quarzglasampulle bei 900 K und anschließendem Nachbehandeln bei 700 K für sechs Tage hergestellt. Das Präparat war röntgenographisch rein ($P\bar{3}m1$, $hP3$, $a = 403.18(3)$ pm, $c = 513.70(4)$ pm), die Anpassung erfolgte unter Verwendung der in [52] angegebenen Parameter.

Eine beispielhafte Synthese eines Palladiumtellurids

172.9 mg Palladiumpulver, 14.73 mg Palladiumchlorid und 79.25 mg Tellurstücke wurden unter Ar-Unterdruck in eine Quarzglasampulle eingeschweißt. Das Präparat wurde ohne Anlegen eines Temperaturgradienten bei 1170 K für 5 Tage behandelt. Dann wurde langsam abgekühlt. Das Präparat wurde mit wässriger Kaliumbromidlösung gewaschen, getrocknet und fein zermahlen. Das dann erhaltene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 5.2 auf Seite 38 unter (a) gezeigt.

4 Pd₁₃Te₃

4.1 Einleitung

Pd₁₃Te₃ wurde schon bei der ersten systematischen Analyse des Systems Palladium-Tellur 1956 durch Grønvold und Røst aufgefunden [27]. Die Autoren ordneten der Phase die Zusammensetzung „Pd₄Te“ zu. Sie erhielten Einkristalle dieser Verbindung bei Umsetzungen von Proben mit einem Tellurgehalt von 14.3% bei 823 K für 50 Tage. Weissenbergaufnahmen dieser Kristalle zeigten kubisch primitive Symmetrie. Aus Pulverdaten wurde ein Gitterparameter von $a = 1267.4$ pm erhalten. Aus den intensiven Reflexen der nullten und vierten Schicht der Weissenbergaufnahmen und dem dominanten Auftreten von Reflexen im Pulverdiffraktogramm, die die Bedingung $h^2 + k^2 + l^2 = 32n$, $n \in \mathbb{N}$ erfüllen, zogen Røst und Grønvold die Schlußfolgerung, die Verbindung sei aus 316.8 pm großen, annähernd innenzentrierten Unterzellen aufgebaut ohne merklich Leerstellen aufzuweisen.

1961 untersuchten Medvedeva, Klochko, Kusnetzov und Andreeva [31] das System Palladium-Tellur und bestätigten im Wesentlichen die Ergebnisse von Røst und Grønvold.

Durch Elektronenstreuung an dünnen Filmen von Palladiumtelluriden auf NaCl schlossen Khar'kin, Imamov und Semiletov [21] 1968 auf die Existenz eines kubischen Palladiumtellurids mit einem Gitterparameter von $a = 1269$ pm. 1969 berichteten sie detaillierter darüber [44]. Der in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ gelöste Strukturvorschlag weist 108 Atome in der Elementarzelle auf, d. h. er enthält 20 Leerstellen pro Elementarzelle — bei einem der Summenformel „Pd_{3.5}Te“ entsprechenden Tellurstoffmengenanteil von 22.2%. Chattopadhyay, Bhatt und Khera [26] untersuchten 1986 das System Palladium-Tellur und fanden bei einem Tellurstoffmengenanteil von 17.6 bis 18.8% eine Phase („β-Phase“) deren Pulverdiffraktogramm Røsts und Grønvolds „Pd₄Te“ ähnelt. Weil die Phase einen etwas höheren Palladiumgehalt als die Røsts und Grønvolds aufweist, schlugen sie die Summenformel „Pd₉Te₂“ dafür vor.

Im selben Jahr untersuchten Schuster und Ipser [25] das Phasendiagramms Pd-Te. Sie fanden eine kubische Phase mit einem Gitterparameter von $a = 1267.5(8)$ pm, der sie Røst und Grønvold folgend die Zusammensetzung „Pd₄Te“ zukommen ließen.

Gleichzeitig untersuchte auch Kim [30] Palladiumtelluride und fand eine „neue Phase“ der Zusammensetzung „ $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ “. Das Pulverdiffraktogramm dieser Phase wurde als wesentlich verschieden von Røsts und Grønvolds „ Pd_4Te “ beschrieben. Vergleicht man die angegebenen Reflexpositionen und -intensitäten mit aus den Strukturdaten der jeweiligen Verbindungen berechneten, so ist es recht wahrscheinlich, daß es sich bei „ $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ “ um ein Gemisch aus $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ und Pd handelt, das zusätzlich etwas $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ enthält. Nicht vollständig durchreagierte Proben scheinen häufig aufzutreten, wie auch in Punkt 4.2 auf Seite 19 beschrieben. Derselbe Autor veröffentlichte 1990 zusammen mit Chao und Cabri [29] eine korrigierte Übersicht über das Stoffsystem Pd-Te. Dort wurde „ $\text{Pd}_{17}\text{Te}_4$ “ als röntgenographisch identisch zu Røsts „ Pd_4Te “ mit einem Tellurstoffmengenanteil von 19% angesehen. Es soll in der Raumgruppe $Fd\bar{3}c$ mit einem Gitterparameter von $a = 1267.8(5)$ pm kristallisieren.

Kelm, Görtzen, Kleykamp und Peninghaus publizierten 1990 eine weitere Untersuchung des Systems Pd-Te [28]. Sie beschäftigten sich explizit mit dem metallreichen Zustandsgebiet bis zu einem Tellurstoffmengenanteil von 25%. Sie konnten das Pulverdiffraktogramm einer Phase, die etwa 19% Tellurstoffmengenanteil enthält nicht komplett auf Basis einer hexagonalen Zelle indizieren. Das Pulverdiffraktogramm stimmt aber weitestgehend mit dem von Kim publizierten überein. Deshalb kommen Peninghaus et. al. zu der Schlußfolgerung, daß diese „Phase“ weder mit Grønvolds und Røsts „ Pd_4Te “ noch mit Khar'kins „ $\text{Pd}_{3.5}\text{Te}$ “, noch mit der von Chattopadhyay et. al. gefundenen β -Phase der Zusammensetzung „ Pd_9Te_2 “ übereinstimmt.

Es gelang über halogenidvermittelte Synthese für Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ zu erzeugen. Die Struktur und auch die Zusammensetzung des Palladiumtellurids konnte ermittelt werden. Durch Syntheseoptimierung gelang es für Widerstands- und magnetische Messungen geeignete Präparate herzustellen. Im folgenden wird über die Struktur und die Eigenschaften des Palladiumtellurids $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ berichtet [72,73].

4.2 Darstellung

Die Präparation dieses Palladiumtellurids durch gewöhnliche Festphasensynthese mittels thermischer Umsetzung von Palladium und Tellur in Quarzglasampullen bei 770 K bis 970 K führte größtenteils zu pulverartigen Proben. Des weiteren ist die Umsetzung gehemmt und man findet auch nach wenigen Wochen Umsetzungsdauer noch Reste der beiden Nachbarphasen $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ ($X \approx 0$) und $\text{Pd}_X\text{Te}_{1-X}$ ($X \approx 0.1$) (Siehe auch Kim [30] und Penthinghaus et. al. [28], die wahrscheinlich inhomogene Proben für eine neue Phase hielten). Die Züchtung von Kristallen bei höherer Temperatur —oder durch Aufschmelzen— ist durch die Veränderung in $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ bei 998 K oder die spätestens bei 1050 K erfolgende peritektische Zersetzung unmöglich. Die thermischen Effekte, die bei der Untersuchung von Proben auftreten, die $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ enthalten sind nicht vollständig und widerspruchsfrei interpretierbar, wie in Kapitel 10 auf Seite 115 beschrieben wird. Durch Hinzufügen kleiner Mengen (5 bis 50 mg bei 300 bis 500 mg Gesamtprobenmasse) Palladiumchlorid oder Palladiumbromid zu den beiden Elementen konnte die Reaktion beschleunigt werden — die Umsetzungsdauern verkürzen sich. Bereits nach 4-12 Tagen sind die Gemenge vollständig durchreagiert, enthalten dann neben hohen Anteilen an $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ meist noch $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ ($X \approx 0$) oder $\text{Pd}_X\text{Te}_{1-X}$ ($X \approx 0.1$). Die Proben sind aber nicht inhomogen, d. h. sie enthalten keine drei Phasen. Auch ist es so möglich, durch Anlegen eines Temperaturgradienten über der Ampulle Kristalle mittels chemischen Transports zu erhalten. Der Transport erfolgt bei einem Gradienten von 50-100 K und einer Senktemperatur von 770-970 K von der kälteren Seite der Ampulle zur heißeren Seite. Die anfallenden Kristalle sind metallisch glänzend, zeigen klare Kristallbegrenzungsflächen — häufig in Form von Polyedern die durch acht Trapezflächen begrenzt sind. Abbildung 4.1 zeigt das REM-Bild eines Kristalls von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$.

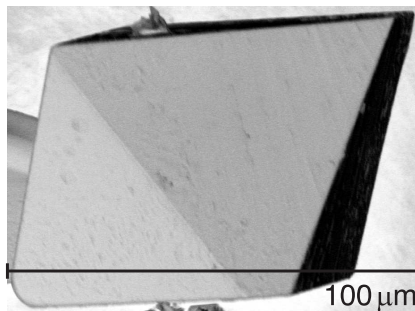


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$.

4.3 Charakterisierung und Eigenschaften

4.3.1 Pulverdiffraktometrie

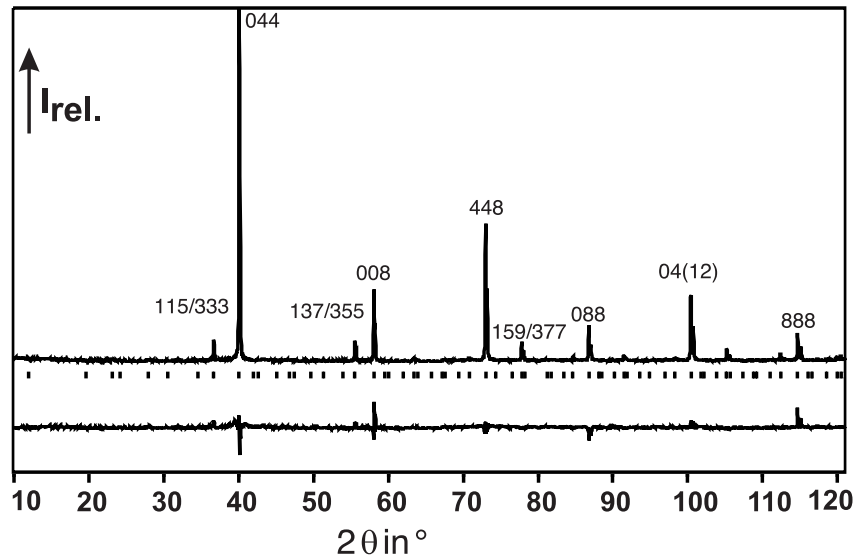


Abbildung 4.2: Rietveld-Profilanpassung an ein Pulverdiffraktogramm einer Probe von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ nach Zerkleinerung mit einer Diamantfeile und anschließender thermischer Nachbehandlung (723 K, 6 h). Die $4a_{\text{W}} \times 4a_{\text{W}} \times 4a_{\text{W}}$ Überstruktur zum Wolfram-Typ von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ lässt sich an den komplett durch vier teilbaren Miller-Indizes aller starken Reflexe erkennen. Daten zur Rietveld-Anpassung sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Zur Charakterisierung der Proben von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ wurde die Pulverdiffraktometrie herangezogen. Pulverartige Proben wurden ohne Vorbehandlung vermessen, grobkristalline Proben wurden vorbehandelt. Aufgrund der Duktilität und gleichzeitigen Härte von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ war es nicht möglich, solche Proben im Achatmörser zu zerkleinern. Diese Proben wurden mit einer Diamantfeile zerkleinert. Die massive mechanische Belastung rief eine Phasenumwandlung in eine Phase vom Kupfer-Typ hervor. Der erhaltene Gitterparameter von $a = 398.3(4)$ pm ist mit einem Te-Gehalt von 18.25% verträglich (Pures Pd $a = 389$ pm [26, 28], Randlösungsphase $\text{Pd}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x \approx 0.12$) $a = 394$ pm [28], $\text{Pd}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x \approx 0.15$) $a = 395.5$ pm [26]). Das Pulverdiffraktogramm einer mechanisch behandelten Probe ist in Abbildung 4.3 auf Seite 22 gezeigt. Wenn diese durch mechanische Belastung veränderten Proben in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 723 K für sechs Stunden behandelt wurden, erhielt man wieder die Phase $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$. Von den so behandelten Proben konnten Pulverdiffraktogramme mit scharfen Reflexen erhalten werden, siehe Abbildung 4.2. Daten zur Rietveld-Anpassung dieses Pulverdiffraktogramms sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Daten der Rietveld-Anpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, Pulverdiffraktogramm siehe Abbildung 4.2.

Messbereich/ 2θ	10 - 121°
Zeit pro Schritt/s \ Schrittweite	15 \ 0.03°
Röntgenstrahlung	Cu- K_α
Zahl der Variablen	15
Anzahl Variablen Hintergrundanpassung	6
Nullpunktverschiebung	-0.1053(8)
Profilanpassung	Voigt
Temperatur/K	293(2)
a /pm	1267.20(1)
Reflexformkoeffizienten FWHM	
W	0.0055(3)
Asymmetrieparameter	0.2(1)
Reflexform	
Parameter 1	0.062(2)
Parameter 2	-0.28(7)
$x(\text{Pd3})$	0.3646(3)
$x(\text{Pd4})$	0.2644(4)
R (erwartet)	0.07375
R (Profil)	0.09648
R (Profil, gewichtet)	0.13198
R (Bragg)	0.04499

Durch Pulverdiffraktometrie lässt sich belegen, daß die Flächen der in Abbildung 4.1 auf Seite 19 dargestellten achtflächigen Kristalle zur hhh -Klasse gehören. Ein Pulverdiffraktogramm einer Probe, die viele dieser Kristalle enthielt, ist in Abbildung 4.4 auf Seite 22 dargestellt. Reflexe, die nicht der hhh -Klasse angehören, mit Ausnahme des 044-Reflexes, der sonst am intensitätsstärksten ist, vergleiche Abbildung 4.2, sind komplett ausgelöscht. Der 333-Reflex ist am intensitätsstärksten. Die sonst nicht oder kaum sichtbaren Reflexe 222 und 555 sind nun deutlich zu erkennen. Dies lässt sich durch eine nicht statistisch verteilte Orientierung der Kristalle zum Röntgenstrahl erklären. In diesem Fall beugen die Kristalle das Röntgenlicht größtenteils mit ihren $\{111\}$ -Flächen, was zur Anhäufung von Intensität an den Bragg-Orten mit Miller-Indizes hhh führt. Auch Khar'kin et. al. beobachteten bei ihren Experimenten mit dünnen Filmen das bevorzugte Wachstum der $\{111\}$ -Flächen dieses Tellurids [44].

Tabelle 4.2: Der Gitterparameter von röntgenographisch reinem $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ und $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ in Gegenwart von $\text{Pd}_X\text{Te}_{X-1}$ ($X \approx 0.1$) bzw. $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ ($X \approx 0$)

Phasen	$\text{Pd}_{1-X}\text{Te}_X$	$\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$	$\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$
Zweiphasig (Pd-Überschuß)	$a = 394.68(8)$ pm	$a = 1266.9(2)$ pm	
$\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$		$a = 1267.20(1)$ pm	
Zweiphasig (Te-Überschuß)		$a = 1267.35(6)$ pm	$a = 1181.4(2)$ pm
			$c = 1114.4(2)$ pm

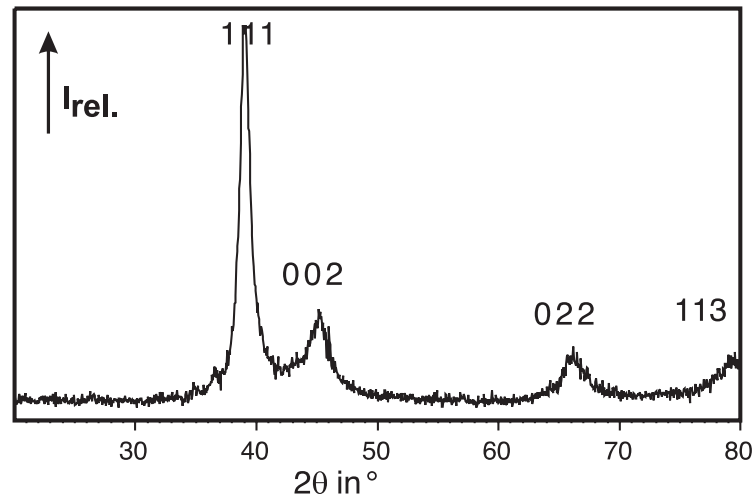


Abbildung 4.3: Pulverdiffraktogramm einer Probe von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ nach Zerkleinerung mit einer Diamantfeile. Eine Phasenumwandlung zu einer Kupfer-Typ-Phase ist eingetreten, durch Anpassung erhält man einen Gitterparameter von $a = 398.3(4)$ pm.

Der Gitterparameter von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ ändert sich in Gegenwart seiner Nachbarphasen nicht signifikant. Dies ist anhand der in Tabelle 4.2 auf Seite 21 angegebenen Daten nachvollziehbar. Es ist außerdem schwierig fremdphasenfreie Proben von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ herzustellen. Beides lässt auf eine sehr geringe Phasenbreite von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ schließen.

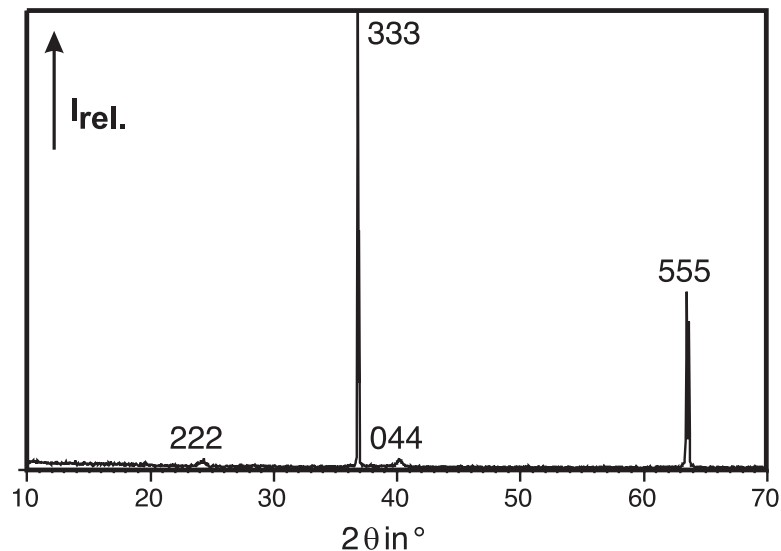


Abbildung 4.4: Pulverdiffraktogramm einer Probe von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, die einen hohen Anteil an in Abbildung 4.1 auf Seite 19 gezeigten achtfächigen Kristallen enthält. Deutlich tritt die extreme 111- Orientierung hervor. Der sonst intensitätsstärkste 044-Reflex tritt in den Hintergrund und außer hhh -Reflexen sind keine anderen Reflexe sichtbar.

4.3.2 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands

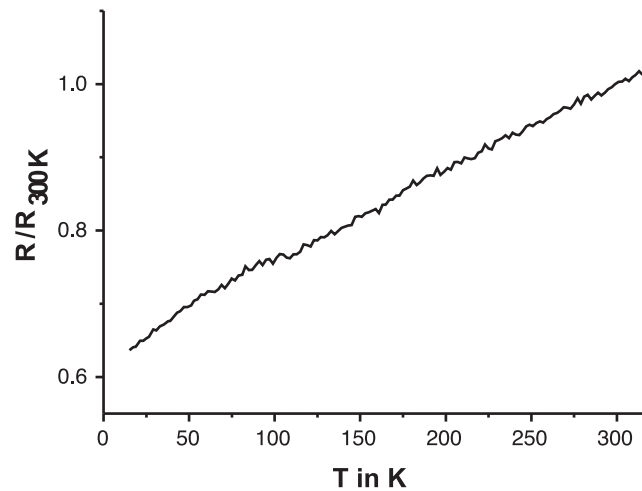


Abbildung 4.5: Verlauf des elektrischen Widerstands von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Werte des Aufheiz- und Abkühlzyklus wurden gemittelt.

Pulverproben von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ lassen sich aufgrund der hohen Härte nicht einfach zu Preßlingen verfestigen, so daß Leitfähigkeitsmessungen an Pulverproben schwierig sind. Auch die Duktilität von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ ist nicht ausreichend, um größere Kristalle mechanisch zu für Leitfähigkeitsmessungen geeigneten Proben zu verformen. Man kann dennoch für Leitfähigkeitsmessungen geeignete Präparate synthetisieren, indem man aus Palladiumfolie ca. $1 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$ große Stücke mit der entsprechenden Menge Tellur unter Zusatz von Palladiumbromid umsetzt. Nach Ende der Messung wurde durch Zerkleinern, Tempern und Pulverdiffraktometrie der quantitative Verlauf der Umsetzung der Probe überprüft. Man erhält Proben mit Abmessungen von ca. $2 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$. An eine so hergestellte Probe werden mittels Silberleitlack vier Silberdrähte ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) befestigt. Bei einem konstanten Strom von 160 mA wurde der Spannungsabfall über der Probe bei einer Temperatur von 20 bis 320 K in Schritten von 1 K gemessen. Der spezifische Widerstand wurde aus dem gemessenen Widerstand, dem Probenquerschnitt und dem Abstand der beiden inneren Kontakte berechnet. Da der Probenquerschnitt nicht über die gesamte Probenlänge völlig gleichförmig war, ist der für ρ bei 300 K gemessene Wert von $2 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ mit einem deutlichen Fehler behaftet. Im Vergleich zum Widerstand elementaren Palladiums ($\approx 10^{-7} \Omega\text{m}$ [74]) ist der ermittelte spezifische Widerstand aber um ca. zwei Größenordnungen höher. $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ ist selbst unter Berücksichtigung der Messungenauigkeit qualitativ ein schlechterer Leiter als Palladium. Die Widerstands-Temperatur-Charakteristik ist in Abbildung 4.5 dargestellt, sie zeigt einen für metallische Leiter erwarteten Anstieg des Widerstandes mit zunehmender Temperatur.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

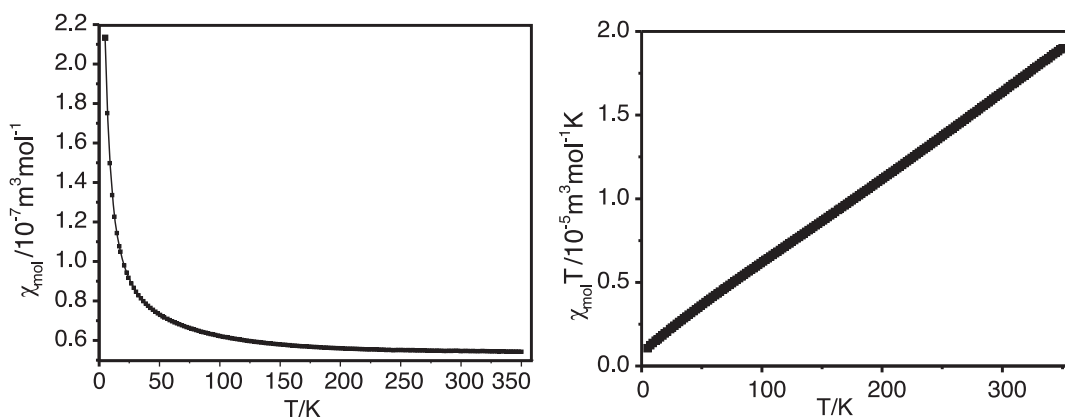


Abbildung 4.6: Verlauf der molaren Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur von Pd₁₃Te₃, links: Molsuszeptibilität vs. T, Linie: Messung beim Aufheizen, Punkte: Messung beim Abkühlen, rechts: $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T. Die Daten wurden bei einem Feld von 1 Tesla aufgezeichnet.

Die Suszeptibilität einer röntgenographisch reinen Probe der Masse 233.17 mg wurde im Temperaturbereich von 5 bis 300 K bei Feldstärken von 1 Tesla und 0.05 Tesla aufgezeichnet. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters (PTFE) korrigiert. Die erhaltenen Werte wurden zusätzlich durch Messungen an einem 5.6 mg schweren Einkristall überprüft. Abbildung 4.6 zeigt eine Auftragung von χ_{mol} gegen T bzw. $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T der bei einer Feldstärke von 1 Tesla erhaltenen Daten. Die Messung bei 0.05 Tesla lieferte gleiche Werte. Die Molsuszeptibilität wurde für $\frac{1}{16}$ der Molmasse von Pd₁₃Te₃ berechnet. Eine Anpassung an die Messdaten liefert einen Wert von 0.0926(1) für μ_{eff} . Der Anteil des temperaturunabhängigen Paramagnetismus beträgt $0.50(1) \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Der recht schwache Paramagnetismus legt den Schluß nahe, daß eine erhebliche Kompensation des Paramagnetismus der Leitungselektronen durch die diamagnetischen Atomrümpfe stattfindet. Zusammen mit der im Vergleich zu Palladium verringerten Leitfähigkeit deutet dies auf eine Verringerung der Ladungsträger hin.

4.3.4 Chemisches Verhalten

Pd₁₃Te₃ ist stabil gegen Luft und Wasser, auch ist es in konzentrierter Salz- oder Salpetersäure bei Raumtemperatur stabil. In Königswasser fand beim Erwärmen langsam Zersetzung statt. In Proben, die mittels EDX vermessen wurden liessen sich außer gelegentlichen Resten von Cl oder Br keine Verunreinigungen detektieren, die schwerer als Kohlenstoff sind. Zusätzlich wurde Pd als Majoritätskomponente und Te als Minoritätskomponente bestimmt.

4.3.5 Strukturbestimmung

Kristalle wurden mit einem Flächendetektordiffraktometer (STOE-IPDS) auf deren Qualität und Abwesenheit von Aufwachsungen kontrolliert. Ein Kristall wurde ausgewählt und mittels eines Vierkreisdiffraktometers (Enraf-Nonius CAD-4) wurden Reflexintensitäten von 2.78 bis 34.9° θ gesammelt. Die Datensammlung von 2.78 bis 20° θ erfolgte vollständig. Von 20 bis 34.9° θ wurden nur Reflexe gemessen, die mit einer kubischen F-Zentrierung verträglich sind. Diese Zentrierung wurde durch die von 1.6 bis 20° θ gesammelten Daten nahe gelegt. Die gesammelten Intensitäten wurden mittels XCAD4 [54] Hintergrund- und LP- korrigiert. Eine Absorptionskorrektur wurde unter Vorgabe der groben, mittels CCD-Kamera und FACEIT [55] bestimmten Gestalt des Kristalls und Optimierung der Kristallgestalt mittels X-SHAPE [57] in JANA-2000 [53] durchgeführt. Der Gütewert der Messung R_{int} beträgt 0.0572. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden in SHELXL-97 [58]. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm JANA-2000 [53]. Die Struktur wurde zuerst nur mit Besetzung aller Lagen durch Palladiumatome gelöst ($R(\text{alle}) = 0.081$). Danach wurde anhand der thermischen Auslenkungsparameter die Verteilung von Pd und Te festgelegt (Pd ca. 150 pm², Te ca. 100 pm²). Zusätzlich wurde auf jeder Lage einmalig die Atomsorte durch die jeweils andere ersetzt und verfeinert. Dies führte aber nur zu einer Erhöhung des R-Wertes und zu physikalisch bedeutungslosen thermischen Auslenkungsparametern bei den jeweiligen Atomen. Nach der vollständigen Verfeinerung von 15 Variablen einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atomlagen konnte ein $R(\text{alle})$ von 0.031 erreicht werden. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind Tabelle 4.3 auf Seite 26 zu entnehmen.

Tabelle 4.3: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Pd₁₃Te₃

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	Pd ₁₃ Te ₃
Pearson-Symbol	cF128
Raumgruppentyp (Nr.)	$Fd\bar{3}m$ (227)
Z	8
a/pm	1266.72(2)
V/pm ³	2033.0(2) × 10 ⁶
Molmasse / g mol ⁻¹	1766.26
$\rho_{\text{röntg.}} / \text{g cm}^{-3}$	11.54
μ / mm^{-1}	30.76
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße/mm ³	0.10 × 0.15 × 0.15
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung \ Monochromator	Mo-K α \ Graphit
Temperatur	293 K ± 5 K
Scanart	ω -Scan
$\theta_{\text{min}} \setminus \theta_{\text{max}}$	2.78° \ 34.9°
vermessene Reflexe	$-20 \leq h \leq 20$ $-20 \leq k \leq 20$ $-20 \leq l \leq 20$
Anzahl der Reflexe	4289
<i>Datenreduktion</i>	
Absorptionskorrektur	numerisch/X-SHAPE/X-RED [57,75]
max. \ min. Transmission	0.167 \ 0.028
Anzahl der unabhängigen Reflexe	250
R_{int}	0.0572
<i>Verfeinerung</i>	
Programm	JANA-2000 [53]
Reflexe $I_0 > 3\sigma(I_0)$	193
Variablen	15
$R(I_0 > 3\sigma(I_0))$	0.0224
$R(\text{alle})$	0.0313
$wR(\text{alle})$	0.0223
Extinktionskoeffizient	3030(94)
$\Delta\rho_{\text{max}} \setminus \Delta\rho_{\text{min}} / 10^{-6} \text{e pm}^{-3}$	1.83 \ -1.37

4.4 Kristallstruktur

Tabelle 4.4: Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von Pd₁₃Te₃

Atom	Wyck.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂ = <i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃ = <i>U</i> ₁₂
Te1	8a	0	0	0	154(4)	<i>U</i> ₁₁	0	<i>U</i> ₂₃
Pd1	8b	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	143(4)	<i>U</i> ₁₁	0	<i>U</i> ₂₃
Pd2	16c	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	140(3)	<i>U</i> ₁₁	1(2)	<i>U</i> ₂₃
Te2	16d	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	$\frac{5}{8}$	144(3)	<i>U</i> ₁₁	−8(2)	<i>U</i> ₂₃
Pd3	32e	<i>u</i>	<i>u</i>	<i>u</i>	149(2)	<i>U</i> ₁₁	2(2)	<i>U</i> ₂₃
Pd4	48f	<i>v</i>	0	0	112(3)	152(3)	−2(2)	0

$u = 0.36495(6), v = 0.26219(9)$

Pd₁₃Te₃ ist isotyp zu Li₁₃In₃ [76]. Es kristallisiert mit 128 Atomen pro Elementarzelle in der kubischen Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 4.4 angegeben.

Die Anordnung der Atome entspricht einer $4a_w \times 4a_w \times 4a_w$ -Überstruktur der kubisch innenzentrierten Struktur vom Wolfram-Typ. Die beiden Komponenten verteilen sich dabei in einem einzigartigen Muster über insgesamt sechs kristallographische Lagen. Der in Abbildung 4.7 auf Seite 28 dargestellte Bärnighausen-Stammbaum [65] zeigt die gruppentheoretische Beziehung zwischen der Struktur von Pd₁₃Te₃ und der Wolfram-Struktur. Der Stammbaum enthält vier klassengleiche Übergänge. Erst im letzten Schritt werden für die Lageparameter von Pd3 und Pd4 Freiheitsgrade erhalten. Die Lageparameter aller anderen Atome bleiben aufgrund ihrer hohen Lagesymmetrie fixiert.

Die Telluratomeilstruktur von Pd₁₃Te₃ wird aus zwei strukturell unterscheidbaren Te-Atompositionen aufgebaut. Te1 mit Lagesymmetrie $\bar{4}3m$ baut eine diamantartige Struktur auf. Die interatomaren Abstände dieses Diamantnetzwerks entsprechen einer Raumdiagonalen der Wolfram-Typ-Unterstruktur und damit $\frac{\sqrt{3}a}{4}$. Die Te2-Atome (Lagesymmetrie $\bar{3}m$) bilden ein Netzwerk aus eckenverknüpften Tetraedern. Dessen Atome sind durch die Länge einer Flächendiagonale der Wolfram-Typ-Unterstruktur getrennt und somit $\frac{\sqrt{2}a}{4}$ voneinander entfernt. Die diamantartige Anordnung der Te1-Atome und die Tetraedernetzstruktur durchdringen sich gegenseitig. Dadurch ergibt sich insgesamt eine zur kubischen Laves-Phase MgCu₂ [77–80] kongruente Anordnung, wobei Te1 Mg und Te2 Cu ersetzt. Diese Anordnung ist im oberen Teil von Abbildung 4.8 auf Seite 30 gezeigt.

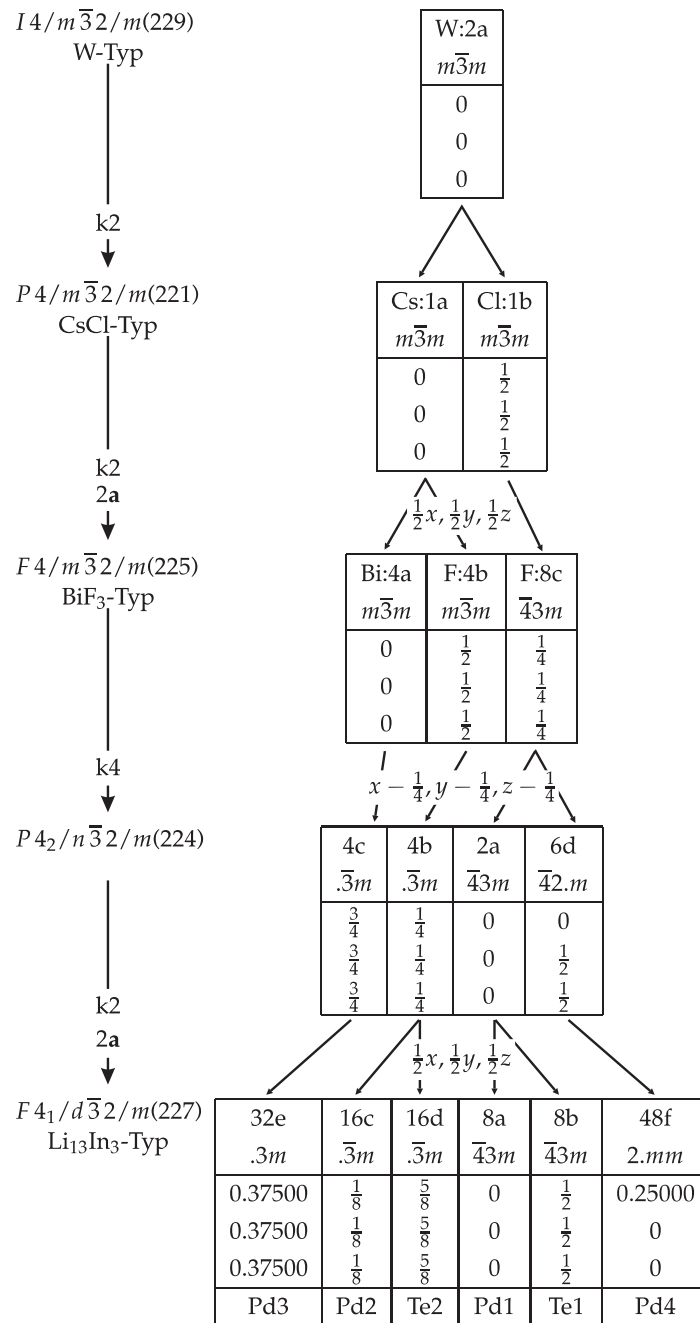


Abbildung 4.7: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der $Pd_{13}Te_3$ -Struktur und der Wolfram-Typ-Struktur. Der Symmetrieabbau erfolgt über vier klassengleiche Übergänge (k2 = klassengleicher Übergang vom Index 2). Kästen enthalten: Wyckoff-Symbole, Lagesymmetrie und Atomkoordinaten der unverzerrten Struktur.

Die beiden Pd-Atome Pd1 und Pd2 bilden ein weiteres um $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ relativ zur Tellurteilstruktur verschobenes MgCu_2 -artiges Netzwerk. Die Tetraedernetzwerke aus Te2 bzw. Pd2 durchdringen sich berührungsfrei, siehe Abbildung 4.8 auf Seite 30. Die Verschiebung des einen MgCu_2 -artigen Netzwerks relativ zum anderen führt außerdem dazu, daß jedes aus Te2-Atomen gebildete Tetraeder ein Pd1-Atom im Zentrum enthält Entsprechend enthält auch jedes $(\text{Pd}2)_4$ Tetraeder ein Te1-Atom. Zwei weitere Tetraedernetzwerke werden aus Pd3 gebildet, auch die Tetraeder dieser Netzwerke enthalten — in jedem Netzwerk alternierend — Pd1 bzw. Te1 als Zentren. Diese Tetraeder sind invers zu den $(\text{Pd}2)_4$ - und $(\text{Te}2)_4$ -Tetraedern orientiert, und ergänzen diese daher zu Würfeln um Pd1 bzw. Te1, siehe Abbildung 4.8 auf Seite 30. Diese 16 von Te1 bzw. Pd1 besetzten Würfel verteilen sich über die 64 Würfel der Elementarzelle nach dem Motiv der Re-Atome zweier sich gegenseitig berührungsfrei durchdringender ReO_3 -Strukturen. Die 48 Pd4-Atome ergänzen die Struktur zur ausgeordneten, leerstellenfreien Derivatstruktur vom Wolfram-Typ durch Besetzung der 48 übrigen Würfel. Die Lage dieser Würfel relativ zu den von Te1 bzw. Pd1 besetzten entspricht topologisch der Lage der O-Atome in der ReO_3 -Typ-Struktur.

$\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ zeigt strukturelle Gemeinsamkeiten mit zwei wichtigen Strukturfamilien, die gleiche Motive des Strukturaufbaus beinhalten. Eine davon stellen die Spinell-Strukturen $\text{A}_8\text{B}_{16}\text{X}_{32}$ dar, in denen die 8 Kationen A und 16 Kationen B wie die Atome der kubischen Laves-Phase angeordnet sind. Die Anionen X ergänzen das Laves-Motiv gemäß dem Motiv einer kubische dichtesten Kugelpackung. Ein weiterer Strukturtyp enthält das Motiv der kubischen Laves-Phase, die Gashydrate mit der idealen Zusammensetzung $\text{X}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{136}$ [81, 82] und die topologisch dazu verwandten Zintl-Phasen der Clathrat-Silicide, Germanide und Stannide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_{24}\text{E}_{136}$ [83]. Die Wassermoleküle der Gashydrate formen über Wasserstoffbrückenbindungen Tetraedernetzwerke mit großen Kavitäten, die Platz für die Gastspezies bieten. Die Zentren dieser Kavitäten sind nach dem Motiv einer kubischen Laves-Phase angeordnet. Die Wassermoleküle dekorieren das Laves-Motiv in einer einzigartigen Weise, indem sie die Eckpunkte der Dirichlet-Domänen der Gastspezies besetzen. Auch in $\text{Te}_{24}\text{Pd}_{104}$ ($\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$) wird das Laves-Motiv der Minoritätskomponente einzigartig von der Majoritätskomponente ergänzt, dort aber zu einer Wolfram-Derivatstruktur. Die unterschiedlichen Verhältnisse von Minoritäts- zu Majoritätskomponente (Spinelle: $\frac{3}{4}$, $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$: $\frac{3}{13}$, Clathrate: $\frac{3}{17}$) spiegeln die verschiedenen Längenskalen wider, auf denen sich die Struktur der Majoritätskomponente relativ zum Motiv der kubischen Laves-Phase entwickelt.

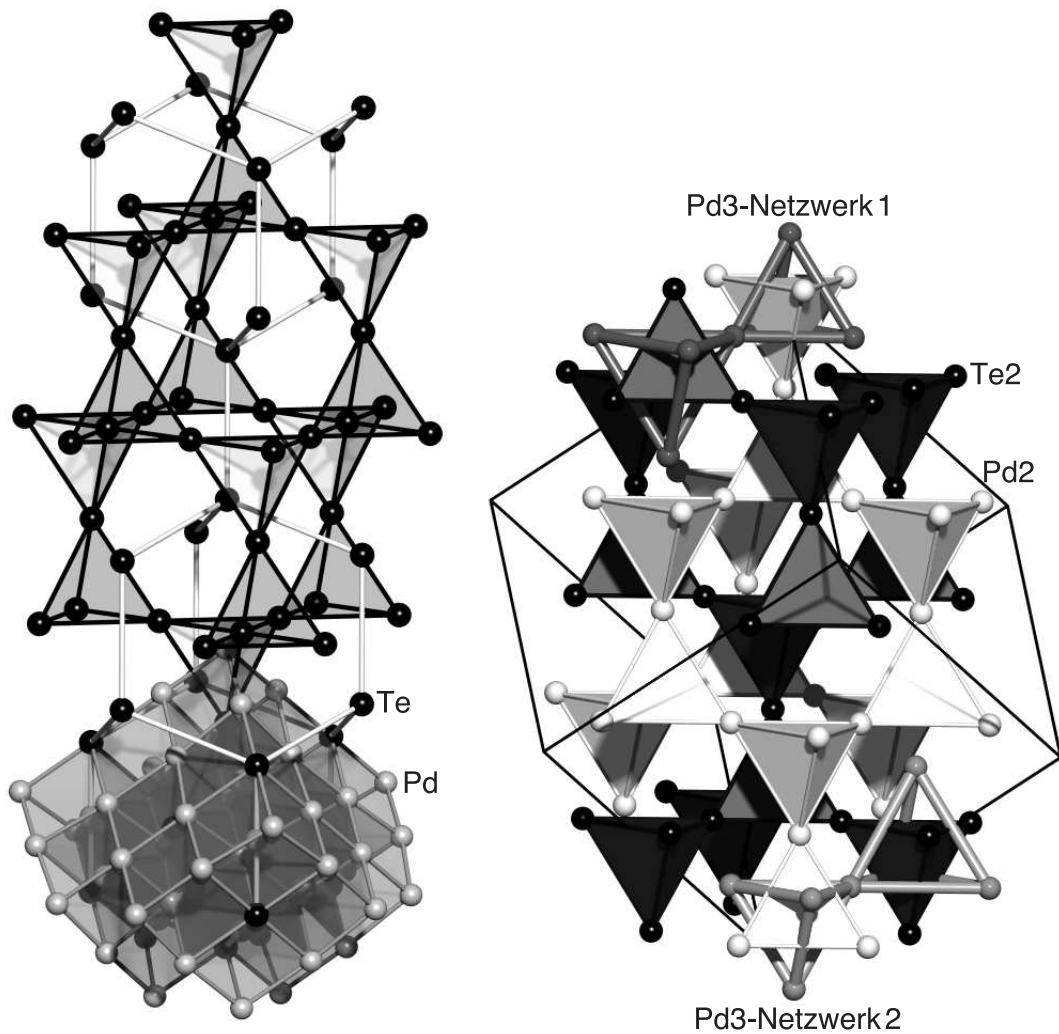
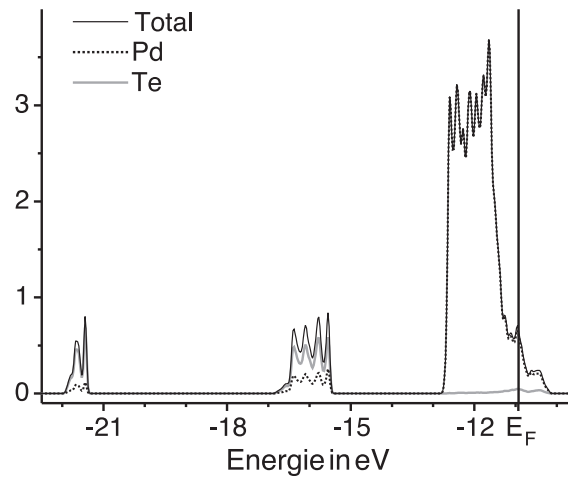


Abbildung 4.8: Links, oberer Teil: MgCu₂-artige Anordnung der Tellurteilstruktur in $Pd_{13}Te_3$, unterer Teil: Auffüllung der Tellurteilstruktur zur Wolfram-Typ-Überstruktur durch Palladiumatome.

Rechts: Tetraedernetzwerke in $Pd_{13}Te_3$, schwarze Tetraeder sind aus Te₂-Atomen aufgebaut und von Pd₁-Atomen zentriert, weiße Tetraeder sind aus Pd₂-Atomen aufgebaut und von Te₁-Atomen zentriert. Im oberen und unteren Teil ist je ein zwei Tetraeder großer Ausschnitt aus den beiden durch Pd₃ gebildeten Tetraedernetzwerken gezeigt (graue Tetraeder mit dicken Kanten). Diese ergänzen die Te₂- und Pd₂-Netzwerke zu Würfeln.

4.4.1 Merkmale der elektronischen Struktur und interatomare Abstände

Abbildung 4.9: Zustandsdichte von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$

Die Gesamtzustandsdichte (Total-DOS) und die partiellen Zustandsdichten der beiden Komponenten sind in Abbildung 4.9 abgebildet. DOS und Kristallorbitalüberlapppopulation wurden mit YAEHMOP [63] unter Verwendung der in Tabelle 2.2 auf Seite 12 angegebenen Parameter für 1135 k-Punkte in der halben Brillouin-Zone berechnet. Die Kristallorbitalüberlapppopulationen wurden unter Berücksichtigung interatomarer Abstände bis 400 pm berechnet. Die Zustandsdichte ist in drei separate Blöcke aufgeteilt. Die beiden niederenergetischen (< -21 eV und < -15 eV) tragen weniger zur Gesamtzustandsdichte bei. Sie haben hauptsächlich Te s bzw. p Charakter mit Beimengung von Pd s und d Zuständen. Der dritte Block besitzt fast ausschließlich Pd d Charakter, er erstreckt sich von -13 eV bis -10 eV und schneidet damit mit flach abfallender Flanke die Fermikante bei -11.1 eV. Am Fermi-Niveau ist noch signifikant Elektronendichte vorhanden, was die metallische Leitfähigkeit dieses Palladiumtellurids erklärt. Auch der geringe Paramagnetismus ist konsistent mit der berechneten Zustandsdichte. Der Zustandsverlauf an der Fermikante macht zusätzlich klar, daß $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, obwohl es gemeinsame Strukturmerkmale mit messingartigen Phasen zeigt, nicht durch einen Hume-Rothery Mechanismus stabilisiert ist [84].

Die Kristallorbitalüberlapppopulation (COOP) ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Die niederenergetischen Zustände (bis -15 eV) sind deutlich Pd-Te bindend. Die Zustände um die Fermikante sind bis ca. -12 eV Pd-Pd bindend, werden dann Pd-Pd antibindend. Insgesamt tragen die Pd-Pd-Wechselwirkungen zur Stabilisierung der Struktur bei. Der Gesamtbeitrag der Pd-Te-Anteile zur Bindung ist höher als der der Pd-Pd-Anteile, obwohl es in der Struktur mehr Wechselwirkung zwischen Pd-Atomen untereinander gibt als zwischen Pd- und Te-Atomen. Es gibt 84 Pd-Te Abstände gegenüber 140 Pd-Pd Abständen pro Elementarzelle, die kürzer als 400 pm sind. Die COOPs der Pd-Te Bindungen sind, wie in Tabelle 4.5 auf Seite 32 abgelesen werden kann, zumindest für die kurzen Abstände wesentlich höher als die Pd-Pd COOPs (0.33-0.19 vs. 0.05-0.03).

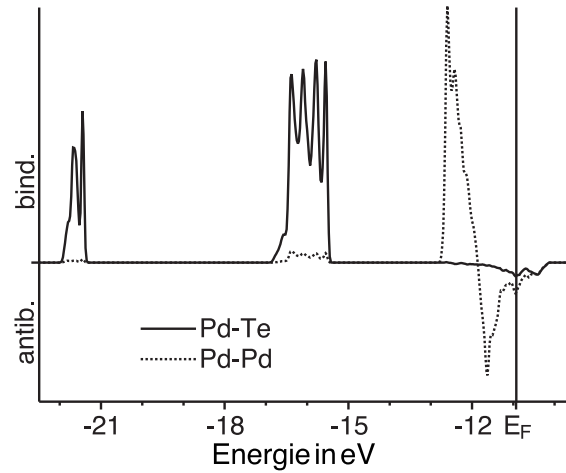


Abbildung 4.10: Kristallorbitalüberlapppopulation von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$

In einer Wolfram-Typ-Struktur hätte jedes Atom 8 Nachbarn im Abstand von $\frac{\sqrt{3}a}{8} = 274.3$ pm und 6 im Abstand von $\frac{a}{4} = 316.8$ pm. Die Verzerrung der realen gegenüber der idealisierten Struktur kann als Maximierung der Bindungswechselwirkung gedeutet werden. Die Abstände Pd3-Te1 (252.2(1) pm) und Pd4-Te2 (265.6(1) pm) sind im Vergleich zur idealisierten Struktur deutlich kürzer, wohingegen die Abstände zwischen Pd1-Pd3 (296.3(1) pm) bzw. Pd2-Pd4 (283.4(1) pm) länger als die der idealisierten Struktur sind. Andererseits verkürzen sich bei den Abständen der zweiten Koordinationssphäre die Pd1-Pd4 bzw. Pd2-Pd3-Abstände, wohingegen die Pd3-Te2 bzw. Pd4-Te1-Abstände aufgeweitet sind. Die gemittelte Verteilung der Abstände um die Pd- und Te-Atome ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Es liegt also insgesamt gesehen ein Kompromiss vor, bei dem die stärker bindenden heteronuklearen Wechselwirkungen zusätzlich gestärkt werden — auf Kosten der schwächer bindenden homonuklearen Wechselwirkungen und der heteronuklearen Wechselwirkungen der zweiten Koordinationssphäre.

Tabelle 4.5: Interatomare Abstände (< 400 pm, in pm) und COOPs in $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$

1	2	Abst.	Mult.	COOP	1	2	Abst.	Mult.	COOP
Te1	Pd3	252.2(1)	4×	0.334	Pd1	Pd3	296.3(1)	4×	0.032
	Pd2	274.3(1)	4×	0.190		Pd4	301.2(1)	6×	0.016
	Pd4	332.1(1)	6×	0.011		Pd2	Pd4	283.4(1)	6×
Te2	Pd4	265.6(1)	6×	0.260	Pd3	Pd3	304.5(1)	6×	0.016
	Pd1	274.3(1)	2×	0.191		Pd4	274.7(1)	3×	0.051
	Pd3	329.9(1)	6×	0.013		Pd4	277.8(1)	3×	0.049
						Pd4	Pd4	317.4(1)	4×

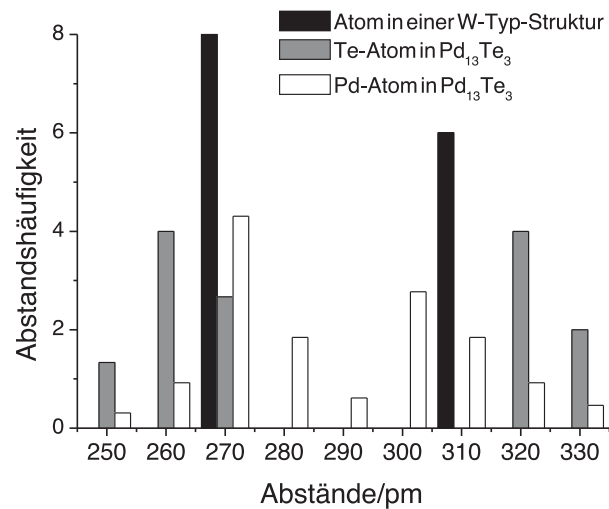


Abbildung 4.11: Verteilung der Abstände in $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$. Die Anzahl der Abstände je Atom wurde in Kugelschalen mit einer Schalendicke von jeweils 10 pm aufsummiert. Der im Diagramm angegebene Abstandswert gibt dabei den Radius der inneren Kugel der Kugelschale an. Die erste Koordinationssphäre um Te verkleinert sich, die zweite vergrößert sich. Der gegenläufige Effekt ist in der Umgebung der Pd-Atome zu beobachten.

4.5 Zusammenfassung

Durch Anwendung der halogenidvermittelten Synthese gelang die Züchtung von für Einkristallbeugungsexperimente geeigneten Kristallen. Die Synthese solcher Einkristalle wurde zuvor durch das thermische Zersetzungsverhalten des Paladiumtellurids und eine gehemmte Umsetzung wesentlich erschwert. Einer Einkristallstrukturanalyse von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ zufolge ist das Tellurid isotyp zu $\text{Li}_{13}\text{In}_3$. Das Tellurid enthält 6 kristallographisch unabhängige Atome und 128 Atome in der Elementarzelle. Es kristallisiert in der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ mit einem Gitterparameter $a = 1266.72(2)$ pm. $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ stellt eine Ausordnungsvariante der Wolfram-Typ-Struktur mit einer Überzelle der Größe $4a_w \times 4a_w \times 4a_w$ dar. Gruppe-Untergruppe-Analyse bestätigte diese Verwandtschaft zur Wolfram-Typ-Struktur. Die Te-Atome ordnen sich nach dem Motiv der kubischen Laves-Phase. Die Pd-Atome ergänzen diese Anordnung zu einer vollständigen, leerstellenfreien Wolfram-Typ-Derivat-Struktur. Die Ausordnung und Verzerrung der Struktur wird als Resultat der Maximierung der heteronuklearen Bindungswechselwirkungen gedeutet. Beleg dafür liefern verkürzte Pd-Te Abstände und heteronukleare COOPs, die signifikant zur Stabilität der Verbindung beitragen. Die Leitfähigkeit und das magnetische Verhalten sind konsistent zur berechneten DOS. Die Phase $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ lässt sich bei Raumtemperatur durch mechanische Belastung in eine statistisch fehlgeordnete Cu-Typ-Phase umwandeln. Thermische Nachbehandlung der Cu-Typ-Phase bei 723 K führt zur Ausordnung der Pd- und Te-Atome und Rückbildung von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$.

5 $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ ($0 \leq X \leq 1$)

5.1 Einleitung

Røst und Grønvold fanden 1956 bei ihrer Studie des Phasendiagramms Pd-Te [27] eine Phase der Zusammensetzung „ Pd_3Te “, deren Pulverdiffraktogramm mit dem von $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ gut übereinstimmte. Hinweise auf die Phasenbreite dieses Palladiumtellurids waren vorhanden, da „ Pd_3Te “ und „ $\text{Pd}_{2.75}\text{Te}$ “ sehr ähnliche Pulverdiffraktogramme lieferten.

1961 untersuchten Medvedeva, Klochko, Kusnetzov und Andreeva [31] das System Palladium-Tellur und bestätigten im Wesentlichen die Ergebnisse von Røst und Grønvold.

Durch Elektronenstreuung an dünnen Filmen von Palladiumtelluriden auf NaCl konnten Khar'kin, Imamov und Semiletov [21] 1968 ein rhomboedrisches Palladiumtellurid mit den Gitterparametern $a = 1167.7$ pm und $c = 1105$ pm (hexagonale Aufstellung) nachweisen. Aus dem Elementarzellvolumen und den individuellen Atomvolumina für Pd und Te (aus PdTe) schlossen sie, daß dieses Tellurid etwa eine Zusammensetzung von „ Pd_5Te_3 “ hat.

Wopersnow und Schubert synthetisierten 1977 $\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$ [22] und führten eine Einkristallstrukturanalyse daran durch. Aufgrund der Ähnlichkeit der Metrik und der Pulverdiffraktogramme schlossen sie, daß „ $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ “ isotyp zu diesem Antimonid sei. Als Gitterparameter wurden $a = 1179.7(1)$ pm und $c = 1117.2(1)$ für eine Probe mit einem Tellurstoffmengenanteil von 26%, entsprechend einer Zusammensetzung $\text{Pd}_{19.92}\text{Te}_7$ angegeben. Das Existenzgebiet wurde auf Tellurstoffmengenanteile von ca. 25.9 bis 26.9% festgelegt. Auch die Variation des $\frac{c}{a}$ -Verhältnisses mit Veränderung der Zusammensetzung wurde erkannt. Die Struktur von $\text{Pd}_{20}\text{Sb}_7$ wurde als hexagonale Variante der W-Struktur der Klassifikation (7,4) beschrieben, „d. h. in der Basismasche liegen sieben Translationspunkte und auf der c -Achse vier Translationspunkte der Unterstruktur“ [22].

Die Analyse des Phasendiagramms Pd-Te 1986 durch Chattopadhyay, Bhatt und Kherra [26] bestätigte die Existenz einer Phase, die ein Homogenitätsgebiet von ca. einem Stoffmengenprozentpunkt hat und deren Pulverdiffraktogramm dem Røsts und Grønvolds „ Pd_3Te “ bzw. Schuberts und Wopersnows „ $\text{Pd}_{20}\text{Te}_7$ “ entsprach. Die „ γ -Phase“ wurde jedoch bei einem Tellurstoffmengenanteil von ca. 25% vermutet.

Ipser und Schuster [25] konnten 1986 in ihrer hauptsächlich auf Differenzthermoanalyse beruhenden Untersuchung des Phasendiagramms Pd-Te den von Schubert gefundenen Homogenitätsbereich für „Pd₂₀Te₇“ bestätigen.

Auch Kim [30], Chao und Cabri [29] konnten die Existenz von Schuberts Phase „Pd₂₀Te₇“ bestätigen. Es wurde jedoch ein geringerer Homogenitätsbereich angegeben (73.6% bis 74% Palladiumstoffmengenanteil in [30]), in [29] wies man diesem Tellurid sogar „keinen offensichtlichen Homogenitätsbereich“ zu.

Kelm, Görtzen, Kleykamp und Pentinghaus publizierten 1990 eine weitere Untersuchung des Systems Pd-Te [28]. Sie fanden eine Phase mit einem Tellurstoffmengenanteil von ca. 26%, die „Pd₂₀Te₇“ entsprach. Diese konnte hexagonal mit $a = 1180.74(11)$ pm und $c = 1117.44(21)$ pm indiziert werden .

Es gelang über halogenidvermittelte Synthese für Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle von Pd_{20-X}Te₇ zu erzeugen. Daran konnten die Struktur und auch die Zusammensetzung bestimmt werden. Dadurch konnte gezeigt werden, daß die Variabilität der Phase bezüglich des Palladiumstoffmengenanteils sich nicht gleichmäßig über die Kristallstruktur verteilt, sondern auf eine einzige Palladiumlage limitiert ist. Im folgenden wird über die Struktur und die Eigenschaften des Palladiumtellurids Pd_{20-X}Te₇ berichtet.

5.2 Darstellung

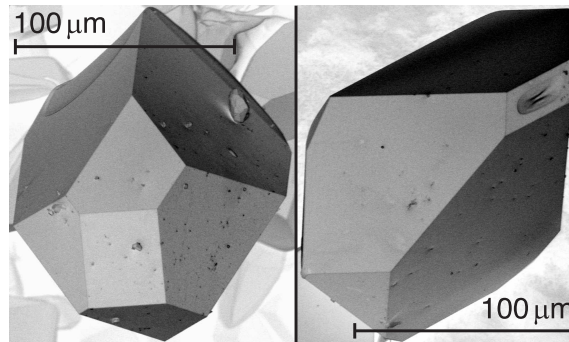


Abbildung 5.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zweier Kristalle von $Pd_{20-X}Te_7$

Kristalle von $Pd_{20-X}Te_7$ lassen sich über einen weiten Temperatur- und Zusammensetzungsbereich herstellen (750 bis ca. 920 K, bei Palladiumgehalten der Proben von ca. 73 bis 79%.) Die Synthese erfolgt dabei über durch Halogenide ($PdBr_2$ oder $PdCl_2$) induzierten chemischen Transport. Wenn ein Temperaturgradient in der Größenordnung von 30 K über dem Reaktionsgefäß angelegt wird, erfolgt der Transport von der kälteren Seite der Ampulle zur heißeren Seite. Die Transportreaktion ist also exotherm. Aber auch die effiziente, schnelle Synthese von Pulverproben kann so durchgeführt werden. Gemenge von Pd und Te mit einem Tellurstoffmengenanteil von 26-27% setzen sich bei Halogenidzusatz ohne Anlegen eines Temperaturgradienten bei 850 K innerhalb von 3 Tagen vollständig zu $Pd_{20-X}Te_7$ um. Die Kristalle waren meist vielflächig ohne einen auffälligen Habitus auszubilden, wie in Abbildung 5.1 dargestellt ist. Gelegentlich können auch den $Pd_{13}Te_3$ -Kristallen ähnliche Achtfächner beobachtet werden.

5.3 Charakterisierung und Eigenschaften

5.3.1 Pulverdiffraktometrie

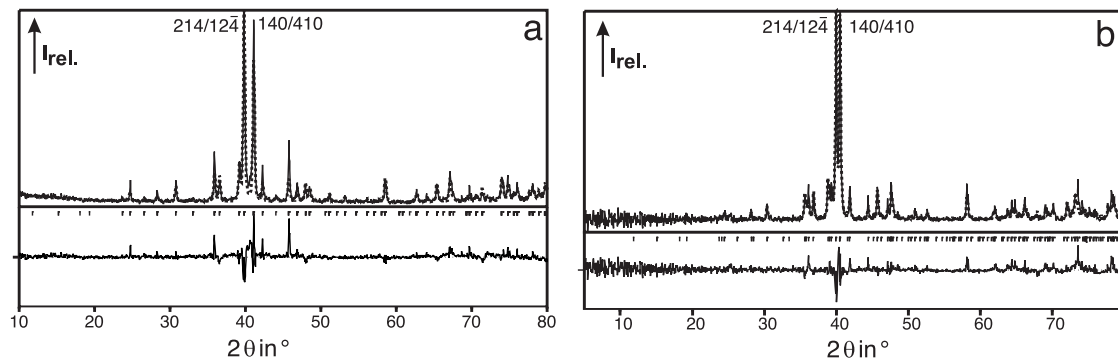


Abbildung 5.2: Rietveld-Profilanpassung an zwei Pulverdiffraktogramme von $Pd_{20-X}Te_7$ mit $X \approx 1$ (a) und $X \approx 0$ (b). Auffällig ist die Verschiebung der Hauptreflexe durch die Veränderung der Zusammensetzung und damit des $\frac{c}{a}$ -Verhältnisses. Daten der Rietveld-Anpassung sind Tabelle 5.1 zu entnehmen.

Zur Charakterisierung der Proben von $Pd_{20-X}Te_7$ wurde die Pulverdiffraktometrie herangezogen. Die Proben konnten aufgrund ihrer Sprödigkeit auch im Falle grobkristallinen Materials gemörsert und direkt vermessen werden. In Abbildung 5.2 sind zwei Pulverdiffraktogramme von $Pd_{20-X}Te_7$ gezeigt, mit X ca. 0 und X ca. 1. Besonders deutlich ist die Verschiebung der beiden Hauptreflexe (214/124 und 140/410) relativ zueinander zu erkennen.

Tabelle 5.1: Daten der Rietveld-Anpassung an zwei Pulverdiffraktogramme von $Pd_{20-X}Te_7$ mit $X \approx 1$ (a) und $X \approx 0$ (b), Pulverdiffraktogramme siehe 5.2.

Diffraktogramm	a	b
Messbereich/ 2θ	10-80°	5-80°
Zeit pro Schritt/s \ Schrittweite	1 \ 0.05°	5 \ 0.05°
Röntgenstrahlung	Cu- K_α	Cu- K_α
Zahl der Variablen	10	10
Anzahl Variablen Hintergrundanpassung	5	5
Nullpunktverschiebung	-0.001(7)	0.140(8)
Profilanpassung		
a /pm	1162.7(2)	1182.1(2)
c /pm	1126.7(2)	1116.1(2)
W	0.063(2)	0.030(2)
R (erwartet)	0.137	0.133
R (Profil)	0.182	0.135
R (Profil, gewichtet)	0.230	0.189
R (Bragg)	0.118	0.071

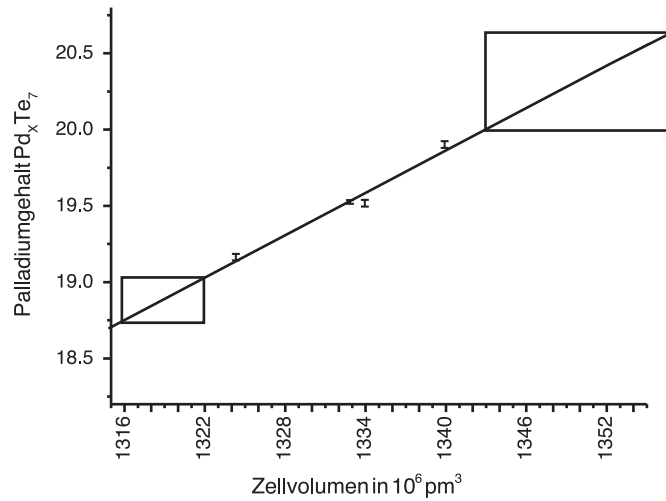


Abbildung 5.3: Korrelation Zellvolumen–Palladiumgehalt für Pd_{20-X}Te₇. Fehlerbalken geben die aus Einkristalldaten bestimmten Pd-Stoffmengenanteile an. Die X-Achse der rechteckigen Kästen symbolisiert die aus Pulverdaten bestimmten Gitterparameter mit deren abgeschätztem Fehler, die Y-Achse die daraus erhaltenen Pd-Stoffmengenanteile. Die Gerade ist eine lineare Anpassung der Einkristalldaten unter Annahme Zenschen Verhaltens gemäß Gleichung 5.1.

Das aus Pulverdaten bestimmte maximale und minimale Zellvolumen sollte dem maximalen und minimalen Gehalt an Palladium in Pd_{20-X}Te₇ entsprechen. Zur Korrelation mit den aus Einkristalldaten erhaltenen Daten wurde das Zellvolumen gegen den Palladiumgehalt aufgetragen. Die Daten wurden unter Annahme von Zenschem Verhalten linear angepasst. Daten und lineare Anpassung sind in Abbildung 5.3 graphisch dargestellt. Für die X-V-Abhängigkeit erhält man:

$$X = 62.2(3) - 0.0463(3) \times V, \frac{V}{10^6 \text{ pm}^3} \quad (5.1)$$

Damit ergibt sich für die aus Pulverdaten ermittelten Minimal- und Maximalvolumina ein X von 1.1(1) bzw. -0.3(1). Der Fehler der aus den Pulverdaten ermittelten Volumina bleibt unberücksichtigt. Gerade bei Anpassung von Pulverdiffraktogrammen palladiumreicher Proben ist dieser erheblich, eine Veränderung der Nullpunktverschiebung um 0.05 zieht eine Änderung im Volumen um ca. $7 \times 10^6 \text{ pm}^3$ nach sich, ohne die Qualität der Anpassung signifikant zu verändern. Ein Wert von $X < 0$ ist außerdem nicht sinnvoll. Da des weiteren der von Schubert und Wopersnow [22] gefundene maximale und minimale Te-Gehalt der Verbindung sehr gut mit einer Begrenzung von $0 \leq X \leq 1$ korreliert, anhand von Einkristalldaten ein minimales X von 0.10(2) und ein maximales von 0.84(3) belegbar ist und durch Pulverdiffraktometrie — auch bei Berücksichtigung der möglichen Fehler — ein etwas größeres bzw. kleineres Zellvolumen gefunden wird, als die aus Einkristalldaten bestimmten, werden die Grenzen auf $0 < X < 1$ festgelegt.

5.3.2 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands

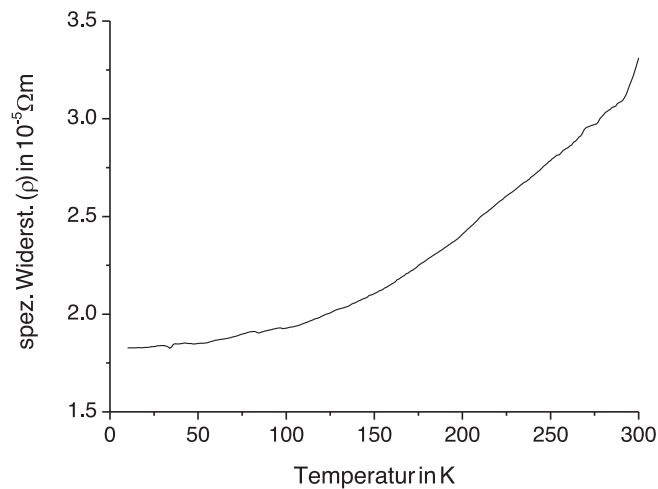


Abbildung 5.4: Verlauf des spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$. Die Werte des Aufheiz- und Abkühlzyklus wurden gemittelt. Die Probe hat gemäß den mittels Pulverdiffraktometrie ermittelten Gitterparametern die Zusammensetzung $\text{Pd}_{19}\text{Te}_7$.

Ein Pulverpreßling (Abmessungen ca. $14 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$) einer Probe von $\text{Pd}_{19}\text{Te}_7$ wird mittels Silberleitlack mit vier Silberdrähten ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) versehen. Bei einem konstanten Strom von 50 mA wird der Spannungsabfall über der Probe bei einer Temperatur von 20 bis 320 K in Schritten von 1 K gemessen. Der spezifische Widerstand wird aus dem gemessenen Widerstand, dem Probenquerschnitt und dem Abstand der beiden inneren Kontakte (hier 10 mm) errechnet. Abbildung 5.4 gibt die Widerstands-Temperatur-Charakteristik wieder. Diese zeigt einen für metallische Leiter erwarteten Anstieg des Widerstands mit zunehmender Temperatur. Der für Raumtemperatur bestimmte Wert von $\approx 3 \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$ ist mit einer im Vergleich zu Palladium reduzierten Konzentration an Ladungsträgern verträglich und liegt in derselben Größenordnung wie der des $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, siehe Seite 23.

5.3.3 Strukturbestimmung

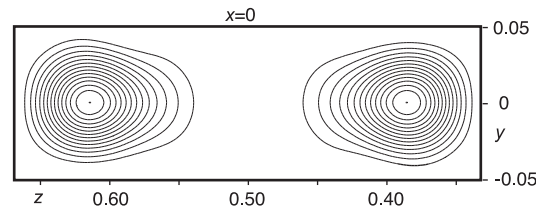


Abbildung 5.5: Aus Einkristalldaten berechnete Elektronendichte in der Nähe der Position von Pd1, berechnet mit JANA-2000 [53] unter Verwendung der in Tabelle 5.3 auf Seite 43 unter b angegebenen Daten

Reflexintensitäten ausgewählter Kristalle wurden vermessen. Mit einem Vierkreisdiffraktometer vermessene Kristalle wurden immer zusätzlich mittels eines Flächendetektordiffraktometers auf Abwesenheit von Aufwachsungen oder Zwillingsbildung kontrolliert. Die gesammelten Intensitäten wurden mittels XCAD4 [54] Hintergrund- und LP-korrigiert, wenn sie mittels eines Vierkreisdiffraktometers gesammelt wurden. Eine Absorptionskorrektur wurde unter Vorgabe der mittels CCD-Kamera und FACEIT [55] bestimmten groben Gestalt des Kristalls nach Optimierung der Kristallgestalt mittels X-SHAPE [57] in JANA-2000 [53] durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden in SHELXL-97 [58]. Die Verfeinerung erfolgte mit JANA-2000 [53]. Die Struktur wurde zuerst mit Palladiumatomen auf allen Positionen gelöst. Danach wurde anhand der thermischen Auslenkungsparameter die Verteilung von Pd und Te festgelegt. Tabelle 5.2 auf Seite 42 gibt Details der Strukturbestimmung dreier Kristalle von $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ mit verschiedenen Palladiumgehalten an.

$\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ zeigt eine deutliche Phasenbreite, die an den Besetzungsfaktor von Pd1 gekoppelt ist. Eine Ausordnung dieser statistisch verteilten Leerstellen, d. h. eine Überstrukturbildung wurde nie beobachtet. Eine statistische Unterbesetzung bedeutet, daß die Pd1-Position nicht in jeder einzelnen Zelle besetzt ist. Lokal können also in einer Zelle entweder beide Pd1-Atompositionen besetzt sein, nur eine von beiden oder keine. Ein solches Phänomen sollte sich mit einem Splitlagenmodell anpassen lassen. Dieses Modell ließ sich aber nur limitiert anwenden, dessen Verfeinerung lieferte nur dann für beide Splitlagen einen von Null verschiedenen Besetzungsfaktor, wenn beide Splitlagen mit identischen isotropen Auslenkungsparametern verfeinert wurden. Die R-Werte dieser Modelle weichen um weniger als 0.5 Prozentpunkte von denen des Ein-Atom-Modells ab. Weil außerdem die aus Einkristalldaten berechnete Elektronendichte für Pd1 nur ein Maximum zeigte, wie in Abbildung 5.5 dargestellt, wurden alle Daten ohne Splitlagenmodell verfeinert. Die Folge sind in *c*-Richtung ungewöhnlich große Auslenkungsparameter für Pd1 und große und in Richtung Pd1 orientierte Auslenkungsparameter der direkt benachbarten Atome Pd2 und Pd4. Aus den Daten von Kristallen mit geringen Palladiumgehalten wurden Modelle erhalten, die einen zu geringen Pd1-Pd1 Abstand enthalten. Sie entsprechen dem statistischen Mittel einer Verteilung von Abständen nach:

$$d = \frac{m \times d(Pd1 - Pd1) + n \times d(Pd1 - \square)}{m + n}, \quad 2 - 2m - n = X, \quad m + n \leq 1 \quad (5.2)$$

Die Messung eines Einkristalls bei tiefer Temperatur (120 K) lieferte Daten, die sich besser mit dem Splitlagenmodell beschreiben ließen, als die bei Raumtemperatur gemessenen Daten. Aber auch hier bot die Verfeinerung als Splitlagenmodell keinerlei Vorteile, da sie eine Beschränkung der Freiheitsgrade der Splitlagen erforderlich machte.

Tabelle 5.2: Röntgen-Einkristallstrukturanalyse-Daten von $Pd_{19,90(2)}Te_7$ (c), $Pd_{19,53(2)}Te_7$ (b) und $Pd_{19,16(3)}Te_7$ (a)

<i>Kristallographische Daten</i>			
Summenformel	$Pd_{19,90(2)}Te_7$	$Pd_{19,53(2)}Te_7$	$Pd_{19,16(3)}Te_7$
Pearson-Symbol	$hR81 - 0.3$	$hR81 - 1.47$	$hR81 - 2.49$
Raumgruppentyp (Nr.)		$R\bar{3} (148)$	
Z	3		
a / pm	1178.00(14)	1172.66(7)	1166.88(7)
c / pm	1114.92(15)	1119.19(10)	1123.07(10)
V / 10^6 pm ³	1339.9(3)	1332.84(2)	1324.31(2)
Molmasse / g mol ⁻¹	3011.0	2971.6	2933.3
$\rho_{\text{röntg.}}$ / g cm ⁻³	11.19	11.10	11.02
μ / mm ⁻¹	30.65	30.45	30.26
<i>Datensammlung</i>			
Kristallgröße(ca.) / mm × mm × mm	0.2 × 0.2 × 0.2	0.2 × 0.2 × 0.2	0.1 × 0.1 × 0.1
Diffraktometer	STOE IPDS	Enraf-Nonius CAD-4	
Strahlung	Mo-K α		
Temperatur / K	293 ± 5		
$\theta_{\text{min}} \setminus \theta_{\text{max}}$	4.17° \ 32.71°	2.71° \ 29.96°	2.71° \ 29.96°
vermessene Reflexe	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 17 -16 ≤ l ≤ 16	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -18 ≤ l ≤ 18	0 ≤ h ≤ 14 -16 ≤ k ≤ 0 0 ≤ l ≤ 15
Gesamtreflexe	9276	7023	509
<i>Datenreduktion</i>			
Absorptionskorrektur	numerisch/X-SHAPE/JANA-2000 [53,57]		keine
min. \ max. Transmission	0.022 \ 0.081	0.024 \ 0.070	-
Unabhängige Reflexe	1099	1305	509
R_{int}	0.091	0.044	0.020
<i>Verfeinerung</i>			
Programm		JANA-2000 [53]	
Reflexe $I_0 > 3\sigma(I_0)$	1087	1229	442
Variablen	44	44	44
R ($I_0 > 3\sigma(I_0)$)	0.0321	0.0355	0.0389
R (alle)	0.0325	0.0376	0.0446
wR (alle)	0.0297	0.0387	0.0459
Extinktionskoeffizient	0.629(17)	0.828(17)	0.0072(3)
$\Delta\rho_{\text{max}} \setminus \Delta\rho_{\text{min}}$ / 10^{-6} e pm ⁻³	3.05 \ -2.84	2.84 \ -2.20	1.95 \ -3.76

5.4 Kristallstruktur

Pd_{20-X}Te₇ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit 6 kristallographisch unabhängigen Atomen und insgesamt 81–3X Atomen in der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 5.3 angegeben.

Tabelle 5.3: Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter (in pm²) von Pd_{19.16(3)}Te₇ (a), Pd_{19.53}Te₇ (b) und Pd_{19.92}Te₇ (c)

Atom	x	y	z	sof	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Te1(a)	0	0	0	1	94(6)	U ₁₁	56(10)	$\frac{1}{3} \times U_{11}$	0	0
(b)	0	0	0	1	142(2)	U ₁₁	135(3)	$\frac{1}{3} \times U_{11}$	0	0
(c)	0	0	0	1	26(3)	U ₁₁	41(6)	$\frac{1}{3} \times U_{11}$	0	0
Te2(a)	0.22608(10)	0.18908(10)	0.32230(8)	1	130(5)	109(5)	79(5)	58(4)	-36(4)	-22(4)
(b)	0.22871(3)	0.19207(3)	0.31939(3)	1	171(2)	160(2)	160(2)	79(2)	-39(2)	-19(2)
(c)	0.23105(5)	0.19493(5)	0.31651(5)	1	27(2)	30(2)	38(3)	5(2)	-21(2)	-6(2)
Pd1(a)	0	0	0.4072(6)	0.582(11)	117(14)	U ₁₁	690(40)	$\frac{1}{2} \times U_{11}$	0	0
(b)	0	0	0.3918(3)	0.766(5)	177(4)	U ₁₁	581(10)	$\frac{1}{2} \times U_{11}$	0	0
(c)	0	0	0.38056(13)	0.951(11)	55(5)	U ₁₁	140(7)	$\frac{1}{2} \times U_{11}$	0	0
Pd2(a)	0.03299(12)	0.17470(14)	0.18842(10)	1	127(6)	259(8)	82(5)	103(6)	4(5)	12(5)
(b)	0.03378(4)	0.17616(4)	0.18761(4)	1	175(2)	302(3)	171(2)	129(2)	5(2)	182(2)
(c)	0.03488(7)	0.17787(7)	0.18576(7)	1	50(3)	142(3)	75(3)	56(2)	6(2)	31(2)
Pd3(a)	0.25534(12)	0.20678(12)	0.06055(11)	1	135(6)	118(6)	117(6)	56(5)	37(4)	21(4)
(b)	0.25565(4)	0.20605(4)	0.06162(4)	1	187(2)	160(2)	189(2)	79(2)	36(2)	16(2)
(c)	0.25676(6)	0.20570(6)	0.06296(7)	1	66(3)	38(3)	74(3)	22(2)	31(2)	15(2)
Pd4(a)	0.02310(15)	0.23893(14)	0.44485(11)	1	241(8)	231(7)	92(6)	89(6)	-69(5)	8(5)
(b)	0.01752(5)	0.23677(4)	0.44776(4)	1	307(3)	246(2)	185(2)	116(2)	-83(2)	-4(2)
(c)	0.01292(7)	0.23465(7)	0.45010(7)	1	153(3)	71(3)	63(3)	53(2)	-56(2)	-12(2)

Die Anordnung der Atome entspricht einer $\sqrt{14}a_W \times \sqrt{14}a_W \times 2\sqrt{3}a_W$ -Überstruktur der kubisch innenzentrierten Struktur vom Wolfram-Typ. Abbildung 5.6 auf Seite 44 zeigt die Beziehung der kubischen Zelle der Wolfram-Typ-Struktur zur Überzelle von Pd_{20-X}Te₇. Die Basisektoren der hexagonalen Zelle der Struktur von Pd_{20-X}Te₇ gehen aus denen der Wolfram-Struktur durch Anwendung der Transformationsmatrix P_1 hervor:

$$(\mathbf{a}_h, \mathbf{b}_h, \mathbf{c}_h) = (\mathbf{a}_W, \mathbf{b}_W, \mathbf{c}_W) \mathbf{P}_1; \mathbf{P}_1 = \begin{pmatrix} \bar{1} & 3 & 2 \\ \bar{2} & \bar{1} & 2 \\ 3 & \bar{2} & 2 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

Die Determinante dieser Matrix $|\mathbf{P}_1| = 42$ entspricht dem Translationsanteil des Gruppe-Untergruppe-Indexes für primitive Gittervektoren. Da der Übergang einen Wechsel von kubisch innenzentriert nach hexagonal rhomboedrisch erfordert ist sie mit $\frac{2}{3}$ zu multiplizieren, was $\frac{2}{3} \times |\mathbf{P}_1| = 28$ ergibt. Der Wert entspricht dem Produkt aller klassengleichen Übergänge des Gesamtübergangs. Der Verlust an 8 nicht trivialen Rotationsfreiheitsgraden in den beiden translationengleichen Übergängen ergibt einen Gesamtindex für den Gruppe-Untergruppe-Übergang vom Wolfram-Typ zur Pd_{20-X}Te₇-Struktur von $28 \times 8 = 224$. Die Einzelschritte sind detailliert als Bärnighausen-Stammbaum [65, 66] in Abbildung 5.7 auf Seite 45 dargestellt. Zusätzlich gibt der Stammbaum an, wie die idealen Wyckoff-Lagen von Pd_{20-X}Te₇ aus denen des Wolfram Typs generiert werden.

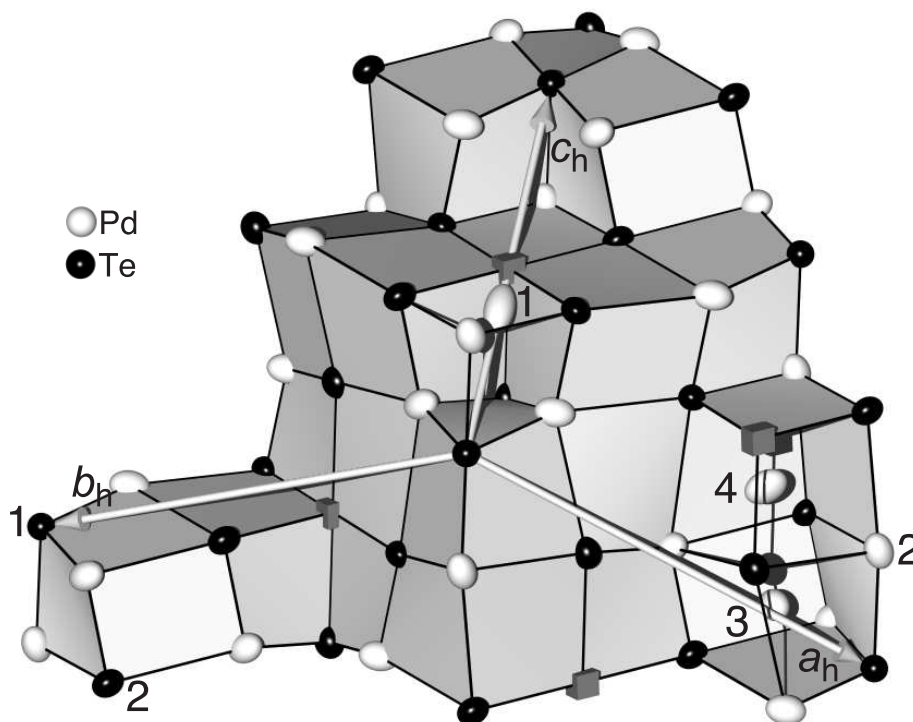


Abbildung 5.6: Zellrelation zwischen der Wolfram-Struktur und der Struktur von $Pd_{20-X}Te_7$. Kleine graue Würfel markieren die Lage der Leerstellen. Das Bild wurde unter Verwendung der in Tabelle 5.2 auf Seite 42 und 5.3 auf Seite 43 für $Pd_{19.53(3)}Te_7$ (b) angegebenen Daten erstellt. Die gezeigten Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%. Die Zahlen markieren Atome unterschiedlicher kristallographischer Lagen.

Die Lage 3b bleibt in $Pd_{20-X}Te_7$ unbesetzt. Die von Pd1 besetzte Lage 6c zeigt an den Palladiumgehalt der Verbindung gekoppelte statistische Unterbesetzung, mit Vollbesetzung bei $X = 0$ und halber Besetzung bei $X = 1$. In Abbildung 5.8 auf Seite 46 ist graphisch veranschaulicht, daß die Verrückungsvektoren aus den Ideallagen für die die Leerstelle (3b) umgebenden Palladiumatome am größten sind. Pd1 rückt deutlich in Richtung der Leerstelle ($z(Pd1_{ideal}) = 0.25$, $z(Pd1) \approx 0.4$), was das Verrücken der Pd2-Atome in Richtung der Idealposition von Pd1 nach sich zieht. Die Positionen der Atome Pd3 und Pd4 verändern sich nur etwas im Vergleich zu ihren Idealpositionen. Die Differenz zwischen Ideal- und Realposition für Te2 ist marginal.

Die Verzerrung der Zelle kann an den Gitterparametern von $a = 1181.1(2)$ pm und $c = 1116.1(2)$ pm, die ein Zellvolumen von $1.3507(5)$ nm³ aufspannen, durch Vergleich mit den Idealwerten abgelesen werden. Aus dem Volumen kann ein a_W von 316.60 pm errechnet werden. a beträgt dann das 0.993-fache und c das 1.013-fache des Werts der Gitterparameter, die man aus einer volumengleichen idealisierten Zelle herleitet. Für tellurreiche Proben ist die Elongation der c-Achse etwas deutlicher, bei Gitterparametern von $a = 1162.7(2)$ und $c = 1126.7(2)$, aus denen sich ein Zellvolumen von $1.3190(5)$ nm³

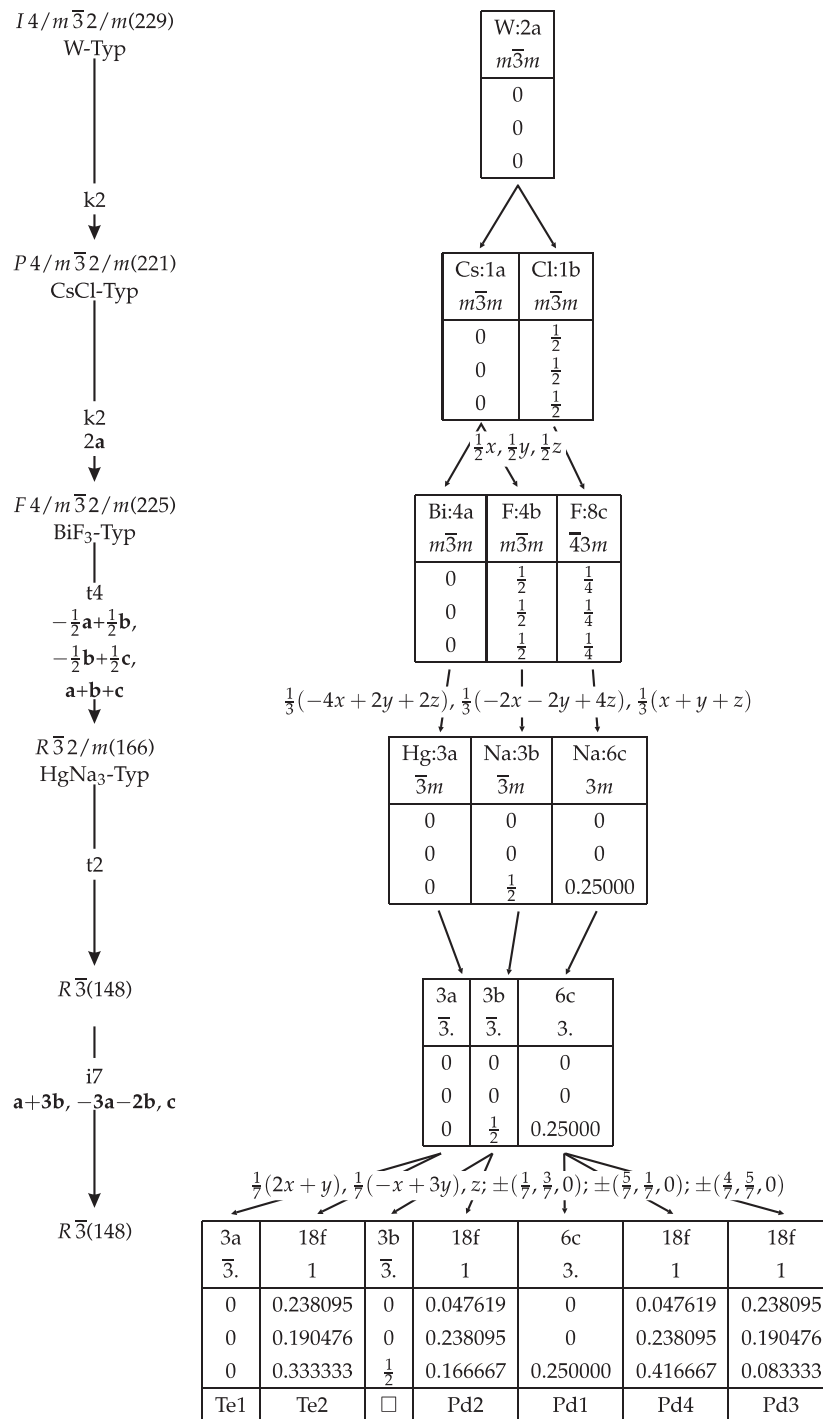


Abbildung 5.7: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der Struktur von $Pd_{20-X}Te_7$ und der Wolfram-Typ-Struktur. Der Symmetrieabbau erfolgt über zwei klassengleiche, zwei translationengleiche und einen isomorphen Übergang (k_2 = klassengleicher Übergang vom Index 2, t_2 = translationengleicher Übergang vom Index 2, i_7 = isomorpher Übergang vom Index 7). Die Kästen enthalten: Wyckoff-Symbole, Lagesymmetrie und Atomkoordinaten der unverzerrten Struktur. Das □-Symbol symbolisiert geordnete Leerstellen.

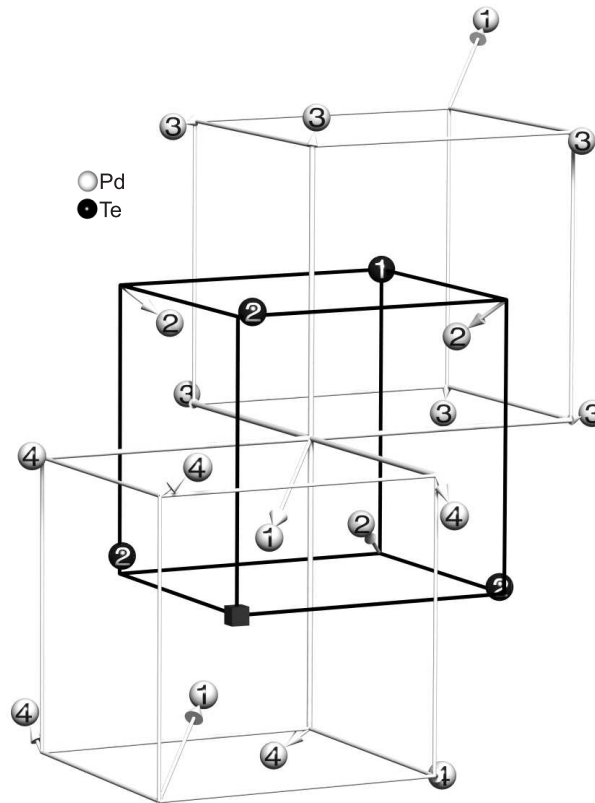


Abbildung 5.8: Umgebung der Leerstelle in $Pd_{20-X}Te_7$ mit Kennzeichnung der Verrückungsvektoren aus den Ideallagen. Der kleine graue Würfel symbolisiert die Leerstelle. Die von vorne unten links nach hinten oben rechts verlaufende Raumdiagonale eines Würfels entspricht $\frac{c}{2}$.

errechnen lässt. Daraus wird ein a_W von 315.51 pm berechnet. a ist das 0.985-fache und c das 1.031-fache des Idealwerts.

Die gruppentheoretische Verwandtschaft zum CsCl-Typ bringt mit sich, daß die Atomlagen in zwei gleich große Gruppen aufgeteilt sind, von denen die einen immer Würfel zentrieren (Pd1, Pd3, Pd4), die anderen ausschließlich Würfecken besetzen (Te1, Te2, Pd2, Leerstelle). Alle Te-Atome besetzen ausschließlich Würfecken die über eine Flächen-diagonale verbunden sind, bilden also Tetraeder. Ihre Anordnung entspricht daher dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung mit einem zu c parallelen Stapelvektor der Te-Atomschichten. Die Palladiumatome und Leerstellen besetzen dann näherungsweise die Vertices der Dirichlet-Domänen der Te-Atome — und damit die Tetraeder- und Oktaederlücken dieser Kugelpackung. Durch die näherungsweise isotrope Verteilung der Te-Atome ist es nicht möglich, zwei Te-Atome weiter voneinander zu entfernen als gegeben, ohne daß sie anderen Te-Atomen näher kommen. Die Te-Atome meiden sich also maximal.

5.4.1 Merkmale der elektronischen Struktur und interatomare Abstände

Die Verwandtschaft der Struktur zur Wolfram-Typ-Struktur lässt sich auch an den interatomaren Abständen, die in Tabelle 5.4 auf Seite 48 aufgelistet sind, ablesen. Für die Atome Pd1, Pd2 und Pd4, die am stärksten von ihren Idealpositionen abweichen, dringen Atome, die nicht zur 8+6-Koordinationssphäre der kubisch innenzentrierten Anordnung gehören in die Koordinationssphäre ein. Die Koordinationssphäre der anderen Atome bleibt größtenteils erhalten, trotz erheblicher Verzerrung der Struktur. Eine klare Aufteilung in eine erste, würfelförmige und eine zweite oktaedrische Koordination ist nicht mehr möglich. Ein Abstandskriterium aufzustellen, gemäß dessen die Zugehörigkeit zu einer Koordinationssphäre abgeleitet werden kann, ist nicht sofort aus der Verteilung der Abstände ersichtlich, wie dies bei der Wolfram-Typ-Struktur möglich ist, weil die Streuung der Abstände in $Pd_{19.53(3)}Te_7$ deutlicher ist. Die Abstände in der Wolfram-Typ-Struktur verteilen sich wie folgt: $\frac{\sqrt{3}}{2}a_W$ ($8\times$), a_W ($6\times$), $\sqrt{2}a_W$ ($12\times$). Übertragen auf $Pd_{19.53(3)}Te_7$ ergeben sich Abstände von ca. 274.2 pm, 316.6 pm, 447.7 pm. Wendet man ein Kriterium von $a_W+10\% = 348.3$ pm zur Festlegung der Koordinationssphäre an, so ergeben sich folgende Koordinationszahlen, wobei für mit * gekennzeichnete Atome die Leerstelle einen Platz in der hypothetischen, auf die Wolfram-Unterstruktur bezogenen 8+6 Koordination einnimmt: Te1 (12), Te2* (10), Pd1* (13), Pd2 (13), Pd3 (13), Pd4* (13).

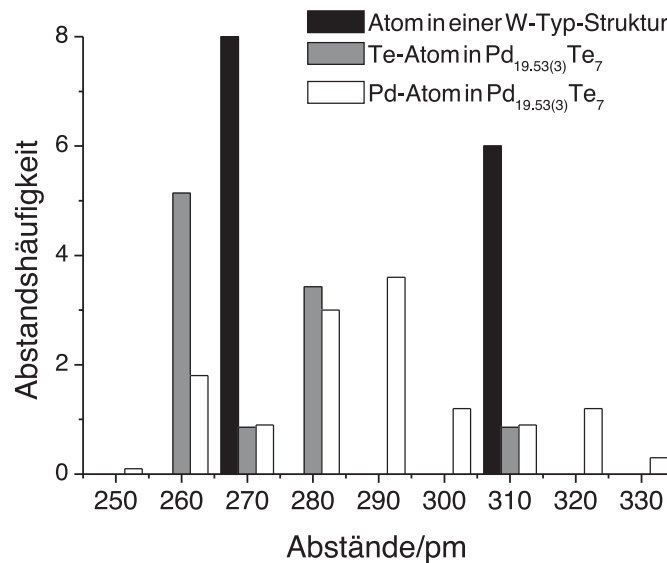


Abbildung 5.9: Verteilung der Abstände in $Pd_{19.53(3)}Te_7$. Die Anzahl der Abstände je Atom wurde in Kugelschalen mit einer Schalendicke von jeweils 10 pm aufsummiert. Der im Diagramm angegebene Abstandswert gibt dabei den Radius der inneren Kugel der Kugelschale an. Die erste Koordinationssphäre um Te verkleinert sich, die zweite vergrößert sich. Der gegenläufige Effekt ist in der Umgebung der Pd-Atome zu beobachten.

Tabelle 5.4: Interatomare Abstände (in pm) in $Pd_{19.53(3)}Te_7$. Die Abstände sind nach ihrem Ursprung in der Wolfram-Unterstruktur sortiert. Die ersten acht Abstände entsprechen denen zu den Würfecken um ein Zentralatom, die nächsten sechs denen zu den Atomen, die die Nachbarwürfel zentrieren. Wenn zusätzliche, ursprünglich nicht der Koordinationssphäre angehörende Atome näher als 360 pm an ein Atom heran rücken, sind die dadurch erzeugten Abstände nach den ersten 14 Abständen angegeben. Die COOPs wurden für eine vollbesetzte Struktur $Pd_{20}Te_7$ berechnet. Die in Tabelle 5.1 auf Seite 38 unter b gegebenen Gitterparameter und die in Tabelle 5.3 auf Seite 43 unter c angegebenen Lageparameter wurden zur Berechnung der COOPs verwendet. Die bei der Berechnung verwendeten Abstandswerte sind hinter den COOPs in Klammern angegeben. □ kennzeichnet die formale Leerstelle auf der Wyckoff-Position 3b.

1	2	Abst.	Mult.	COOP	1	2	Abst.	Mult.	COOP
Te1	Pd3	283.9(1)	6×	0.134(286.1)	Pd2	Te2	264.7(1)	1×	
	Pd1	434.3(2)	2×			Te2	274.5(1)	1×	
	Pd2	283.1(1)	6×	0.166(282.6)		Te1	283.1(1)	1×	
Te2	Pd1	261.1(1)	1×	0.245(263.5)	Te2	Te2	359.1(1)	1×	
	Pd4	262.2(1)	1×	0.291(261.9)		Te2	363.7(1)	1×	
	Pd3	265.2(1)	1×	0.266(264.6)		Te2	381.5(1)	1×	
	Pd3	265.6(1)	1×	0.239(265.7)	Pd2	Pd2	328.8(1)		-0.001(333.1)
	Pd4	269.0(1)	1×	0.241(268.5)		Pd2	328.8(1)		
	Pd4	280.1(1)	1×	0.138(282.1)	Pd3	Te2	265.2(1)	1×	
	Pd3	289.8(1)	1×	0.132(283.9)		Te2	265.6(1)	1×	
	Pd4	312.6(1)	1×	0.030(320.0)		Pd2	281.5(1)	1×	
	Pd2	264.7(1)	1×	0.249(265.4)		Pd2	282.3(1)	1×	
	Pd2	274.5(1)	1×	0.160(277.9)		Te1	283.9(0)	1×	
	Pd2	359.1(1)	1×			Te2	289.8(1)	1×	
	Pd2	363.7(1)	1×			Pd2	290.3(1)	1×	
	Pd2	381.5(1)	1×			Pd2	291.7(1)	1×	
	□	316.7(1)	1×		Pd4	Pd4	282.9(1)	1×	0.045(282.9)
Pd1	□	125.3(2)	1×			Pd4	293.9(1)	1×	0.028(293.3)
	Te2	261.1(1)	3×			Pd3	308.0(1)	1×	0.012(310.8)
	Pd2	293.9(2)	3×	0.020(290.1)		Pd3	308.0(1)	1×	
	Te1	434.3(2)	1×			Pd3	337.4(1)	1×	0.002(333.3)
	Pd4	276.2(1)	3×	0.044(280.1)		Pd1	446.7(1)	1×	
	Pd3	446.7(1)	3×		Pd4	Te2	262.2(1)	1×	
	Pd4	324.9(1)	3×	0.004(328.8)		Te2	269.0(1)	1×	
Pd2	Pd1	250.5(3)	1×	0.061(266.3)		□	274.3(1)	1×	
	Pd3	281.5(1)	1×	0.047(281.1)		Te2	280.1(1)	1×	
	Pd3	282.3(1)	1×	0.043(282.1)		Pd2	299.9(1)	1×	
	Pd3	290.3(1)	1×	0.031(290.0)		Pd2	302.6(1)	1×	
	Pd3	291.7(1)	1×	0.031(290.2)		Te2	312.6(1)	1×	
	Pd1	293.9(2)	1×			Pd2	317.4(1)	1×	
	Pd4	299.9(1)	1×	0.024(294.8)		Pd3	282.9(1)	1×	
	Pd4	302.6(1)	1×	0.017(306.2)		Pd4	292.4(1)	1×	0.032(291.3)
	Pd4	317.4(1)	1×	0.010(321.3)		Pd4	292.4(1)	1×	
						Pd3	293.9(1)	1×	
						Pd1	276.2(1)	1×	
						Pd4	400.0(1)	1×	
					Pd1	324.9(1)	1×		

Sieht man vom physikalisch nicht sinnvollen Pd1-Pd1 Abstand ab, gibt es keinen Pd-Pd-Abstand, der kürzer als 276.2(1) pm (Pd1-Pd4) ist. Im selben Bereich findet man sieben verschiedene Pd-Te-Abstände. $Pd_{20-X}Te_7$ zeigt wie $Pd_{13}Te_3$ eine zusätzliche Verstärkung der heteronuklearen Bindungswechselwirkung. Dies ist auch an der Verteilung der Abstände erkennbar, die in Abbildung 5.9 auf Seite 47 graphisch wiedergegeben ist. Der kürzeste Te-Te Abstand ist 424.4(1) pm, er überschreitet den zweifachen van der Waals-Radius (206 pm) [85].

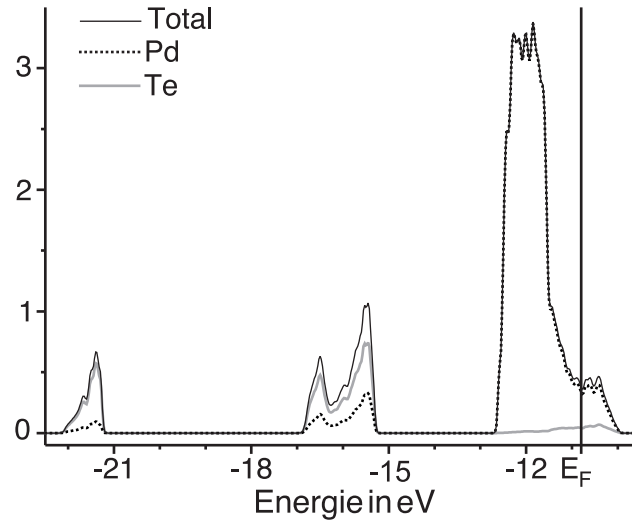


Abbildung 5.10: Zustandsdichte von $Pd_{20}Te_7$

Die Gesamt-Zustandsdichte und die partiellen Atom-Zustandsdichten von $Pd_{20}Te_7$ sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die DOS und die zugehörigen COOPs wurden mit YAeHMOP [63] unter Verwendung der in Tabelle 2.2 auf Seite 12 angegebenen Parameter erzeugt. COOPs werden bis 360 pm aufsummiert. Die Berechnung erfolgte mit 1133 k-Punkten, die gleichmäßig über die Hälfte der Brillouin-Zone der rhomboedrisch aufgestellten Zelle verteilt waren. Diese entsprechen insgesamt 2265 k-Punkten. Vollbesetzung aller Lagen in $Pd_{20}Te_7$ wurde vorausgesetzt. Die in Tabelle 5.1 auf Seite 38 unter b gegebenen Gitterparameter und die in Tabelle 5.3 auf Seite 43 unter c angegebenen Lageparameter wurden zur Berechnung verwendet.

Ähnlich der Zustandsdichte von $Pd_{13}Te_3$ ist auch hier eine Aufteilung der Zustandsdichte in drei Blöcke zu beobachten. Jeder dieser Blöcke ist über einen etwas breiteren Energiebereich verteilt, als die Blöcke von $Pd_{13}Te_3$. Wie darin tragen die niederenergetischen Blöcke insgesamt weniger zur Zustandsdichte bei und sind aus Te s- bzw. p-Zuständen mit Pd-Anteilen aufgebaut.

Der dritte Block, dessen Flanke auch hier die Fermi-Kante bei -10.8 eV schneidet, besteht größtenteils aus Pd d-Zuständen. Die an der Fermi-Kante vorhandene Elektronendichte ist mit der metallischen Leitfähigkeit dieses Tellurids in Einklang. Eine Stabilisierung des Tellurids nach dem Hume-Rothery-Mechanismus kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, da die Fermikante zwar mit einem lokalen Minimum der Elektronendichte zusammenfällt, dieses Minimum aber deutlicher ausfallen sollte, um eine solche Stabilisierung eindeutig zu belegen [84].

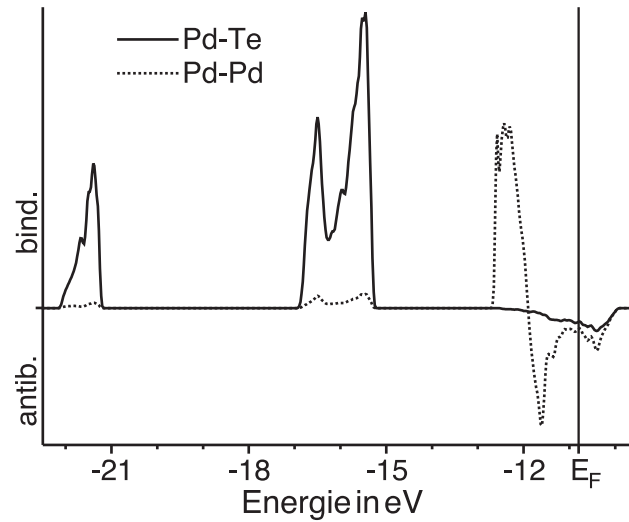


Abbildung 5.11: Kristallorbitalüberlapppopulation von $Pd_{20}Te_7$

Wie in $Pd_{13}Te_3$ sind die Zustände bei < -21 eV und < -15 eV deutlich Pd-Te bindend, wie aus Abbildung 5.11 ersichtlich ist. Die Zustände bis zur Fermi-Kante sind schwach Pd-Pd bindend. Auch hier ist der Beitrag der Pd-Te Wechselwirkungen höher als der Beitrag der Pd-Pd Wechselwirkungen, sogar deutlicher als in $Pd_{13}Te_3$. Dies lässt sich auch an den größeren summierten COOPs der kurzen heteronuklearen Bindungen, die in Tabelle 5.4 auf Seite 48 aufgelistet sind, ablesen.

5.5 Zusammenfassung

Durch Anwendung der halogenidvermittelten Synthese gelang die Züchtung von Kristallen, die für Röntgen-Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Drei Einkristallstrukturanalysen an Kristallen mit unterschiedlichen Palladiumgehalten in Kombination mit Pulverdiffraktometrie legten einen Existenzbereich von $Pd_{20-X}Te_7$ bei Palladiumstoffmengenanteilen von 73.1 bis 74.1% nahe. Die Gitterparameter variieren über einen Bereich von $a = 1162.7(2)$ bis $1182.1(2)$ pm und $c = 1126.7(2)$ bis $1116.1(2)$ pm. Das Tellurid kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $81-3X$ Atomen in der Elementarzelle. Es enthält 6 kristallographisch unabhängige Atome. Eine Gruppe-Untergruppe-Analyse quantifizierte die Verwandtschaft zur Wolfram-Typ-Struktur. $Pd_{20-X}Te_7$ stellt eine Ausordnungsvariante der Wolfram-Typ-Struktur mit einer Überzelle der Größe $\sqrt{14}a_W \times \sqrt{14}a_W \times 2\sqrt{3}a_W$ dar. Die Te-Atome ordnen sich nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Die Pd-Atome besetzen die Oktaeder- und Tetraederlücken der Te-Atomanordnung. Pro Elementarzelle sind 3 Oktaederlücken und $3X$ Tetraederlücken nicht besetzt. Die Ausordnung und Verzerrung der Struktur wird als Resultat der Maximierung der heteronuklearen Bindungswechselwirkungen gedeutet. Beleg dafür liefern verkürzte Pd-Te Abstände und heteronukleare COOPs, die signifikant zur Stabilität der Verbindung beitragen. Die Leitfähigkeit des Tellurids ist konsistent mit berechneten DOS.

6 Pd₈Te₃

6.1 Einleitung

1978 berichteten Schubert und Matković über Pd₉Te₄ [23]. Sie fanden eine Phase bei einem Tellurstoffmengenanteil von 27%, „die ähnlich zu Pd₂₀Te₇ ist, aber anscheinend eine einfachere Struktur hat“ .

1986 fand Kim [30] Pd₈Te₃ und indizierte dieses Tellurid auf Basis einer orthorhombischen Zelle mit Gitterparametern von $a = 1284.3(3)$ pm, $b = 1512.6(3)$ pm und $c = 1130.4(2)$ pm.

Cabri, Chao und Kim [29] bestätigten 1990 den Fund von Pd₈Te₃ mit gleich er orthorhombischer Indizierung. Gemäß deren Untersuchungen hat Pd₈Te₃ keine detektierbare Phasenbreite.

Von einem über halogenidvermittelte Synthese erzeugten Kristall konnten erstmals die wesentlichen Strukturmerkmale der Phase bestimmt werden. Im folgenden wird über die Mittelwertstruktur des inkommensurabel modulierten Palladiumtellurids Pd₈Te₃ berichtet, wobei die Inkommensurabilität durch ein statistisches Modell berücksichtigt wird. Die Struktur wird in Bezug gesetzt zur Wolfram-Typ-Struktur und zur Struktur des im Phasendiagramm benachbarten Pd_{20-X}Te₇.

6.2 Darstellung

Pulverförmige und grobkristalline Proben von Pd₈Te₃ lassen sich aus Gemengen mit Tellurgehalten von ca. 27.3% durch halogenidvermittelte (Br, Cl) Umsetzung bei Temperaturen zwischen ca. 720 K bis 900 K erzeugen. Es ist auch möglich, durch Anlegen eines Temperaturgradienten die Phase über chemischen Transport zu erhalten. Pd₈Te₃ weist einen Palladiumstoffmengenanteil von 72.7% auf, Pd_{20-X}Te₇ ($X = 1$) einen von 73.1%. Deswegen war Pd_{20-X}Te₇ meist mit in den Proben von Pd₈Te₃ enthalten. Anhand der Kristallform lassen sich die Kristalle von Pd_{20-X}Te₇ und Pd₈Te₃ nicht unterscheiden. Es ist bei Temperaturen unterhalb der Zersetzungsgrenze von Pd₅Te₂ möglich, dieses als einzige Nachbarphase von Pd₈Te₃ zu erhalten, wenn man die Synthese bei höheren als zur Herstellung von Pd₈Te₃ nötigen Tellurstoffmengenanteilen durchführt.

6.3 Charakterisierung und Eigenschaften

6.3.1 Pulverdiffraktometrie

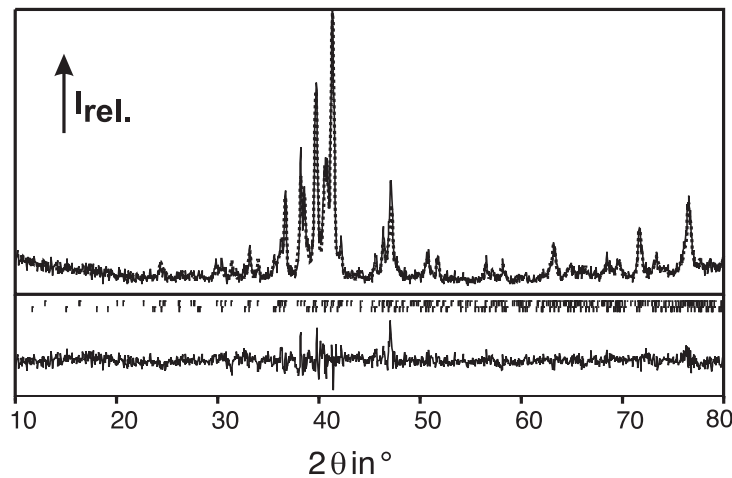


Abbildung 6.1: Rietveld-Profilanpassung an ein Pulverdiffraktogramm von Pd_8Te_3 . Daten der Rietveld-Anpassung gibt Tabelle 6.2 auf Seite 55 an.

Zur Charakterisierung von Pd_8Te_3 wurde die Pulverdiffraktometrie herangezogen. Die Proben können aufgrund ihrer Sprödigkeit auch im Fall grobkristallinen Materials gemörsert und direkt vermessen werden. In Abbildung 6.1 ist eine Rietveld-Anpassung an ein Pulverdiffraktogramm einer größtenteils Pd_8Te_3 enthaltenden Probe gezeigt. Die dazu gehörenden Daten sind in Tabelle 6.2 angegeben. In Tabelle 6.1 sind Gitterparameter verschiedener Proben von Pd_8Te_3 eingetragen. Da diese keine deutlichen Schwankungen in Abhängigkeit vom Tellurstoffmengenanteil in den Proben zeigen, ist anzunehmen, daß Pd_8Te_3 keine signifikante Phasenbreite hat.

6.3.2 Strukturbestimmung

Geeignete Kristalle wurden ausgewählt und auf einem Flächendetektordiffraktometer auf Qualität und Anwesenheit von Fremdphasen kontrolliert. Die meisten Kristalle zeigten — obwohl ihre im Lichtmikroskop beobachtete Gestalt regelmäßige Begrenzungsflächen und keine offensichtlichen Auf- und Verwachsungen zeigte — ausgeprägte, diffuse

Tabelle 6.1: Vergleich der Gitterparameter verschiedener Proben von Pd_8Te_3 . Standardabweichungen der gemittelten Parameter sind aus der Varianz der Gitterparameter von 4 Präparaten berechnet.

Parameter	Mittel	Min.	Max.
a/pm	1481.0(8)	1479.9(5)	1482.2(3)
b/pm	466.8(2)	466.5(2)	467.18(6)
c/pm	1178.5(6)	1178.8(2)	1179.3(4)
$\beta/^\circ$	113.11(5)	113.03(3)	113.15(1)

Tabelle 6.2: Daten der Rietveld-Anpassung an ein Pulverdiffraktogramm mit 72.3(1) Massen-% Pd₈Te₃. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm zeigt Abbildung 6.1 auf Seite 54.

Messbereich/ 2θ	10-80°
Zeit pro Schritt/s \ Schrittweite	1 \ 0.05°
Strahlung	Cu-K α
Variablenanzahl Anzahl Variablen Hintergrundanpassung	6
Nullpunktverschiebung	-0.040(8)
Phase 1	Pd ₈ Te ₃ (72.3(1) Massen-%)
a/pm	1480.7(3)
b/pm	466.64(9)
c/pm	1176.4(2)
$\beta/^\circ$	113.07(1)°
W	0.054(3)
Phase 2	Pd _{20-x} Te ₇
a/pm	1174.7(3)
c/pm	1120.4(4)
W	0.11(1)
R (erwartet)	0.141
R (Profil)	0.132
R (Profil, gewichtet)	0.170
R (Bragg)Phase 1	0.054
R (Bragg)Phase 2	0.050

Intensitätsanteile im Beugungsbild. Verwachsungen mit Pd_{20-x}Te₇ wurden regelmäßig beobachtet. Es gelang, einen Kristall zu finden, dessen Beugungsbild für eine Erfassung der Reflexintensitäten qualitativ ausreichend war. Reflexintensitäten dieses Kristalls wurden von 3.76° bis 25.74° θ gesammelt. Ein weiterer Datensatz dieses Kristalls wurde von 1.73° bis 16.76° θ aufgezeichnet, um eine bessere Separation der teilweise breiten Reflexe zu ermöglichen. Es zeigt sich jedoch, daß dieser Datensatz nicht besser zur Lösung der auftretenden Probleme geeignet war, als der zuerst gemessene. Aufgrund des besseren Reflex/Parameter-Verhältnisses wurde er zur Bestätigung der Ergebnisse verwendet. Auslöschung aller Reflexe, die die Bedingung $h + k \neq 2n$, $n \in \mathbb{N}$ erfüllten, beschränkte die Raumgruppenwahl auf monokline, C-zentrierte Raumgruppen. Die Zellparameter waren: $a = 1475.3(5)$ pm, $b = 466.80(10)$ pm, $c = 1174.3(4)$ pm und $\beta = 112.82(3)^\circ$. Zusätzliche Auslöschung des größten Teils der Reflexe, die die Bedingung $h0l, l \neq 2n$, $n \in \mathbb{N}$ erfüllten, machten eine c-Gleitspiegelebene wahrscheinlich. Der Versuch einer Strukturlösung mittels Direkter Methoden in der Raumgruppe C2/c in SHELXS-97 [58] führte zu keinem Modell, das sich sinnvoll verfeinern ließ. Auch der Versuch der Lösung in Cc, C2/m, Cm und C2 führte nicht zum Erfolg. Eine Strukturlösung unter Vorgabe einer transformierten primitiven Zelle in P2₁/c mit $a = 2709$ pm, $b = 466$ pm, $c = 1144$ pm, $\beta = 90^\circ$, führte zu einem verfeinerbaren Modell der Elektronendichte. Nach dem Symmetrieabbau zu P1 ergab sich ein R₁-Wert von 0.2294. Dieses Modell wurde in die C-zentrierte Zelle transformiert und in C1 mit JANA-2000 verfeinert. Dann wurden unter Berücksichtigung der Korrelationen zwischen Lageparametern verschiedener Atome Symmetrielemente ermittelt. Von mehreren so erzeugten Modellen erwies sich eines der Modelle mit Raumgruppensymmetrie C2/c am besten geeignet für eine kristallchemisch sinnvolle Interpretation der Elektronendichte.

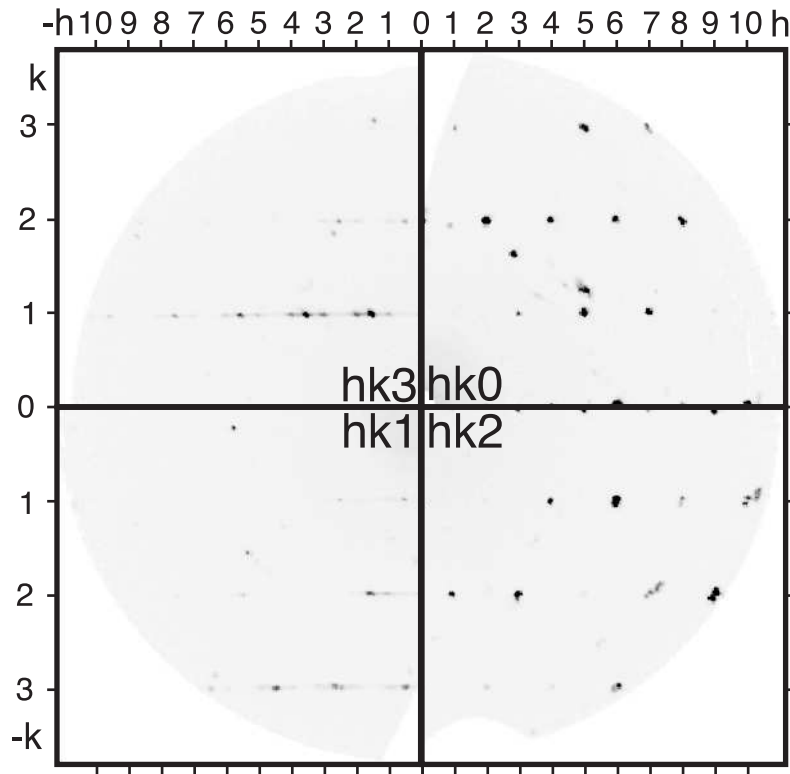


Abbildung 6.2: Beugungsbilder der hku -Serie. Es lassen sich breite Reflexe und die einer anderen Phase ($\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$) beobachten. Außerdem zeigt jede zweite Schicht Beugungsintensität an Bragg-Orten, die nicht durch ganzzahlige hkl -Indizes erfassbar sind.

Da die Beugungsbilder zusätzliche Beugungsintensitäten abseits von Bragg-Orten, die mit ganzzahligen hkl -Werten indizierbar waren, zeigten, liegt eine inkommensurabel modulierte Struktur vor. Ein Ausschnitt aus dem Beugungsbild ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Die zusätzlichen Intensitäten konnten nur in Schichten hku ($u \neq 2n, n \in \mathbb{N}$) beobachtet werden und sind allesamt schwach. Die stärksten nicht mit einem kommensurablen Modell verträglichen Intensitäten waren die Satelliten der $h13$ -Serie. Die Reflexe der $h13$ -Serie sind auch die einzigen, die im Pulverdiffraktogramm eine merkliche Verschiebung ihrer Position aufwiesen, wie in Abbildung 6.3 veranschaulicht ist.

Es wurde versucht, das Strukturmodell in $C2/c(\alpha 0 \gamma)0s$ oder $C2/c(\alpha 0 \gamma)00$ mit einem Modulationsvektor von $0.454\ 0\ 0$ in JANA-2000 zu verfeinern. Dieses gelang mit R -Werten für die Satelliten erster Ordnung kleiner 30% bei beiden Datensätzen. Satelliten höherer Ordnung konnten im Beugungsbild nicht beobachtet werden. Es wurden ausschließlich die Besetzungsparameter der Atome Pd1, Te1 und Pd1a, Te1a verfeinert, wobei die Atome Pd1 und Pd1a bzw. Te1 und Te1a so nahe beieinander liegen, daß deren gleichzeitiges Auftreten physikalisch unmöglich ist. Die Verfeinerung anderer Parameter (Lageparameter, Besetzungsparameter der anderen Atome und Auslenkungsparameter) war zwar möglich, änderte aber die R -Werte nicht signifikant. Es wurden Modulationsfunktionen erhalten, die keine genügend große Amplitude zeigten, um eine Rechtfertigung dafür zu

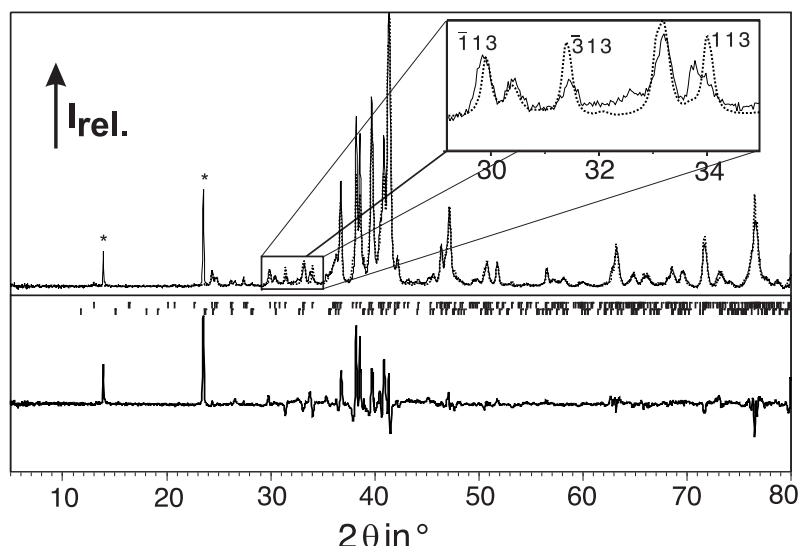


Abbildung 6.3: Rietveld-Anpassung an ein Pulverdiffraktogramm, das ca. 80% Pd_8Te_3 enthält, der Rest ist $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, das bei der Anpassung berücksichtigt wurde. Zusätzlich mit * markierte Reflexe stammen von PdBr_2 . Man kann die Verschiebung einiger Reflexe erkennen. Diese gehören der $h\ 1\ 3$ -Serie an, die auch im Kristallbeugungsbild vergleichsweise intensitätsstarke Satellitenreflexe zeigten, wie in Abbildung 6.2 gezeigt ist.

geben, diese Parameter moduliert zu verfeinern. Die Modelle waren aber allesamt physikalisch nicht sinnvoll. Entweder sie ermöglichten das gemeinsame Auftreten der zwei sich gegenseitig ausschließenden Atome oder die Besetzungsmodulationsfunktionen erreichten zwischendurch Werte, die größer als 1 oder kleiner als 0 sind. Die Modelle waren sehr stark davon abhängig, welche Parameter beim Auslesen der Reflexdaten aus den Bildplatten verwendet wurden. Auch sind die aus beiden am gleiche Kristall gemessenen Datensätzen erzeugten Modelle nicht konsistent. Dies legt nahe, daß die aufgrund der ungünstigen Datenlage (breite Reflexe, sehr schwache Satellitenreflexe, teilweise Überlappung und Fremdphasenreflexen) nicht korrekte Erfassung der Satellitenreflexintensitäten hauptsächlich verantwortlich für die physikalisch nicht sinnvollen Strukturmodelle der inkommensurablen Struktur sind. Jedes dieser Modelle zeigte aber ausschließlich Besetzungsmodulation für die Atome Pd1, Pd1a, Te1 und Te1a. Es ist also vernünftig, anzunehmen, daß auch ein korrektes Modell hauptsächlich diese Besetzungsmodulation widerspiegeln würde.

Die Struktur wurde daraufhin in $C2/c$ beschrieben. Um der vorhandenen Besetzungsmodulation so weit wie möglich Rechnung zu tragen, wurden die Atome Pd1 und Pd1a bzw. Te1 und Te1a als statistisch besetzt modelliert. Bei freier Verfeinerung der Besetzungsparameter der vier Atome weichen diese jeweils paarweise um nicht mehr als 3 Standardabweichungen voneinander ab. Daher wurden sie aneinander gekoppelt, so daß die Besetzungsfaktoren von Te1 und Pd1 identisch waren und gleichzeitig die von Pd1

Tabelle 6.3: Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter (in pm^2) von Pd_8Te_3

Atom	sof	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0.866(6)	0	0.4205(13)	$\frac{1}{4}$	160(20)	70(30)	105(14)	0	71(13)	0
Te1a	0.134	0.5	0.085(9)	$\frac{1}{4}$	$U_{eq}(\text{Te1})$					
Te2	1	0.1576(2)	0.0023(7)	0.0795(2)	123(11)	102(13)	129(8)	0(14)	43(7)	-2(10)
Pd1	0.866	0.4994(3)	0.2442(9)	0.4270(3)	152(19)	122(19)	188(14)	1(16)	56(12)	-77(13)
Pd1a	0.134	0.004(2)	0.255(6)	0.0737(19)	$U_{eq}(\text{Pd1})$					
Pd2	1	0.1834(2)	0.4897(9)	0.4711(2)	160(14)	114(15)	180(11)	19(16)	97(9)	21(11)
Pd3	1	0.3777(2)	0.4856(9)	0.1887(2)	193(15)	149(16)	171(11)	-10(18)	83(9)	-15(13)
Pd4	1	0.1839(2)	0.4884(8)	0.2139(2)	171(14)	106(15)	133(11)	15(19)	52(9)	5(12)

und Pd1a zusammen Vollbesetzung ergeben. Die Daten zu diesem Modell sind in Tabelle 6.4, die Lageparameter in Tabelle 6.3 angegeben.

Es wurde überprüft, ob sich das erhaltene Strukturmodell nicht mit dem Auftreten eines Zwillingskristalls beschreiben läßt, da sich die Muster von Pd1, Te1 und Pd1a, Te1a durch mehrere raumgruppenfremde Symmetrieelemente ineinander überführen lassen. Eine Zwillingsverfeinerung scheiterte daran, daß die Atomlagen von Te2, Pd2, Pd3 und Pd4 durch das Zwillingsselement nicht exakt aufeinander abgebildet werden können.

Da die R -Werte der Strukturverfeinerung aus Einkristalldaten aufgrund der schlechten Datenqualität nicht für einen widerspruchsfreien Beleg des Strukturmodells ausreichten, wurde an einem Pulverdiffraktogramm einer Probe die ca. 80% Pd_8Te_3 enthielt, eine Rietveld-Anpassung unter Verfeinerung aller Atompositionsparameter außer denen der Atome Pd1a und Te1a durchgeführt. Die Änderung des Strukturmodells gegenüber dem aus dem Einkristall gewonnenen war so gering, daß kein interatomarer Abstand (bis 300 pm) sich um mehr als 9 pm veränderte. Die mittlere Abweichung der Abstände betrug 3 pm.

Tabelle 6.4: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Pd_8Te_3

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	Pd_8Te_3
Pearson-Symbol	$mC44$
Raumgruppe (Nr.)	$C2/c$ (15)
Z	4
a/pm	1475.3(5)
b/pm	466.8(1)
c/pm	1174.3(4)
β	$112.82(3)^\circ$
V/pm^3	$745.4(4) \times 10^6$
Molmasse/ g mol^{-1}	1234.16
$\rho_{\text{röntg.}}/\text{g cm}^{-3}$	10.76
μ/mm^{-1}	30.22
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße(ca.)/ mm^3	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung \ Monochromator	Mo-K_α \ Graphit
Temperatur/K	293 ± 5
$\theta_{\text{min}} \setminus \theta_{\text{max}}$	$3.76^\circ \setminus 25.74^\circ$
vermessene Reflexe	$-11 \leq h \leq 17$ $-5 \leq k \leq 4$ $-14 \leq l \leq 14$
Gesamtreflexe	2615
<i>Datenreduktion</i>	
Absorptionskorrektur	numerisch/X-SHAPE [57] JANA-2000 [53]
min. \ max. Transmission	0.0231 \ 0.0768
Unabhängige Reflexe	595
R_{int}	0.112
<i>Verfeinerung</i>	
Programme	SHELXL-97 [58], JANA-2000 [53]
Reflexe $F_0 > 3\sigma(F_0)$	499
Variablen	56
$R(F_0 > 3\sigma(F_0))$	0.0685
$R(\text{alle})$	0.0749
$wR(\text{alle})$	0.0591
$\Delta\rho_{\text{max}} \setminus \Delta\rho_{\text{min}} / 10^{-6} \text{e pm}^{-3}$	$3.54 \setminus -3.75$

6.4 Kristallstruktur

6.4.1 Modell ohne Inkommensurabilität

Pd_8Te_3 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit sechs kristallographisch unabhängigen Atomen (acht für das Strukturmodell mit statistischer Besetzung) und 44 Atomen in der Elementarzelle. Das Strukturmodell ohne statistische Besetzung stellt eine Ordnungsvariante der Wolfram-Typ-Struktur mit einer Überzelle der Größe $\sqrt{2}a_W \times \sqrt{2}a_W \times 4a_W$ dar. Abbildung 6.4 zeigt die Beziehung zwischen der Wolfram-Typ-Unterzelle und der monoklinen Zelle von Pd_8Te_3 . Die Basisvektoren der monoklinen Zelle der Struktur von Pd_8Te_3 gehen aus denen der Wolfram-Typ-Struktur durch Anwendung der Transformationsmatrix \mathbf{P}_2 hervor:

$$(\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m) = (\mathbf{a}_W, \mathbf{b}_W, \mathbf{c}_W)\mathbf{P}_2; \mathbf{P}_2 = \begin{pmatrix} 3 & 1 & 0 \\ \bar{3} & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 4 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

Die Determinante $|\mathbf{P}_2| = 24$ entspricht dem Translationsanteil des Gruppe-Untergruppe-Indexes für primitive Gittervektoren. Da der Übergang einen Wechsel von kubisch innen-zentriert nach monoklin C-zentriert erfordert ist die Determinante nicht zu modifizieren. Die Determinante entspricht dem Produkt aller klassengleichen Übergänge des Gesamtübergangs. Der Verlust 12 nicht trivialer Rotationsfreiheitsgrade in den drei translationengleichen Übergängen ergibt dann einen Gesamtindex für den Gruppe-Untergruppe-Übergang von der Wolfram-Typ-Struktur zur Pd_8Te_3 -Struktur von $24 \times 12 = 288$. Die Einzelschritte sind detailliert als Bärnighausen-Stammbaum [65,66] in Abbildung 6.5 auf Seite 62 dargestellt. Des weiteren gibt der Stammbaum an, wie die idealen Wyckoff-Lagen von Pd_8Te_3 aus denen des Wolfram-Typs generiert werden.

Wie in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ wird auch in Pd_8Te_3 eine der Wyckoff-Lagen nicht besetzt, hier ist dies die Lage 4b. Die Verzerrung der Struktur in der Umgebung der Leerstelle ist ähnlich der in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, wie in Abbildung 6.6 auf Seite 63 dargestellt ist. Auch hier rücken zwei in der ursprünglichen Wolfram-Typ-Struktur durch eine Raumdiagonalenlänge getrennte Atome auf die Leerstelle zu. Der Grad der Verrückung ist ähnlich groß wie in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$. Der Abstand Leerstelle-Pd1 beträgt in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ ca. 130 pm, in Pd_8Te_3 ca. 140 pm. Die Nachbaratome (Pd3) der Pd1-Atome rücken auf die ursprüngliche Pd1-Position zu. In $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ sind drei symmetrieäquivalente Pd2-Atome von dieser Verrückung betroffen, in Pd_8Te_3 nur zwei symmetrieäquivalente Pd3-Atome. Die Verrückung der Pd2- und Pd4-Atome gegenüber ihren Idealpositionen ist relativ gering. Der deutlichste Unterschied zwischen $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ und Pd_8Te_3 zeigt sich in der Verteilung der Leerstellen in der Struktur. Während die Leerstellen in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ isotrop verteilt sind und der kürzeste Abstand zwischen zwei Leerstellen $\sqrt{6}a_W$ beträgt, sind diese in Pd_8Te_3 in der bc-Ebene in der Höhe 0 und in der Höhe $\frac{1}{2}$ angeordnet. Zwischen den Leerstellen verschiedener

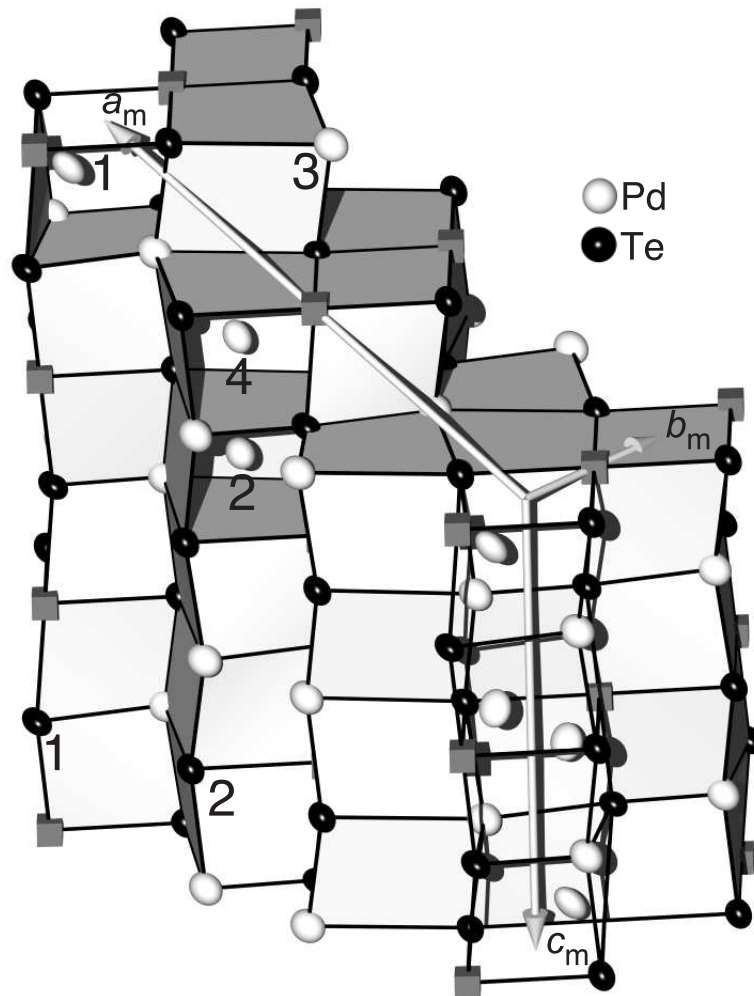


Abbildung 6.4: Zellrelation zwischen der Wolfram-Struktur und der Struktur von Pd_8Te_3 . Kleine graue Würfel markieren die Positionen der Leerstellen. Die gezeigten thermischen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%. Die Zahlen markieren Atome unterschiedlicher kristallographischer Lagen.

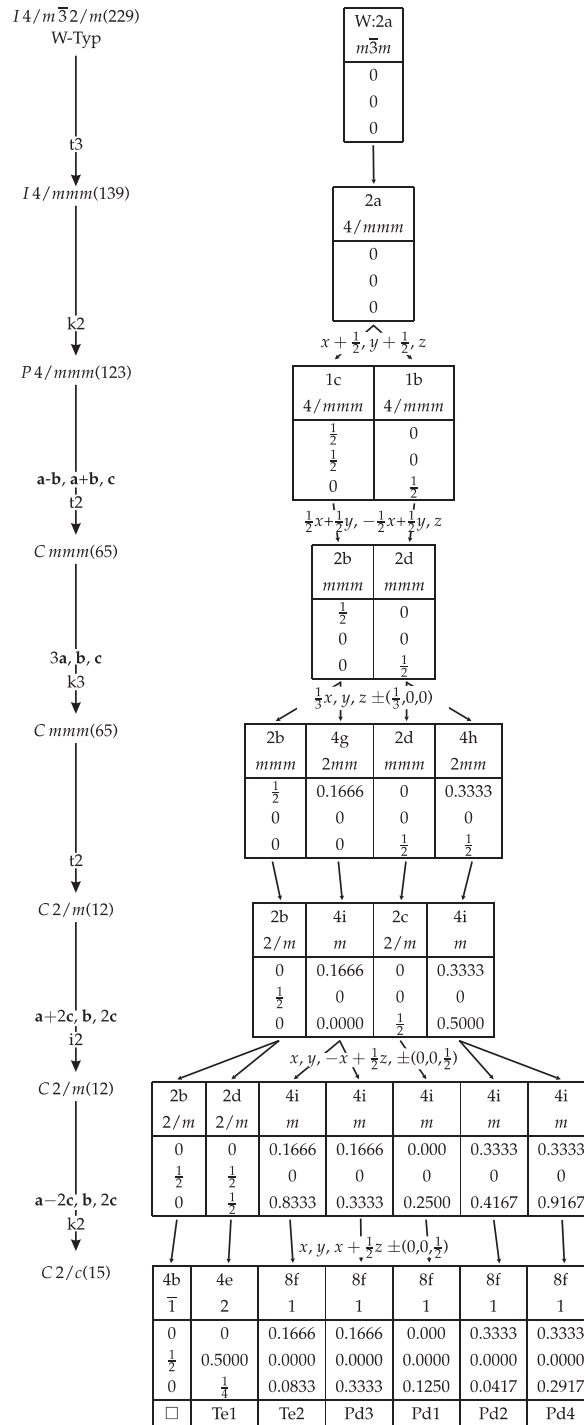


Abbildung 6.5: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der Struktur von Pd_8Te_3 und der Wolfram-Typ-Struktur. Der Symmetrieabbau erfolgt über drei klassengleiche, zwei translationengleiche und einen isomorphen Übergang (k_2 = klassengleicher Übergang vom Index 2, t_2 = translationengleicher Übergang vom Index 2, i_2 = isomorpher Übergang vom Index 2). Die Kästen enthalten: Wyckoff-Symbole, Lagesymmetrie und Atomkoordinaten der unverzerrten Struktur. \square symbolisiert Leerstellen.

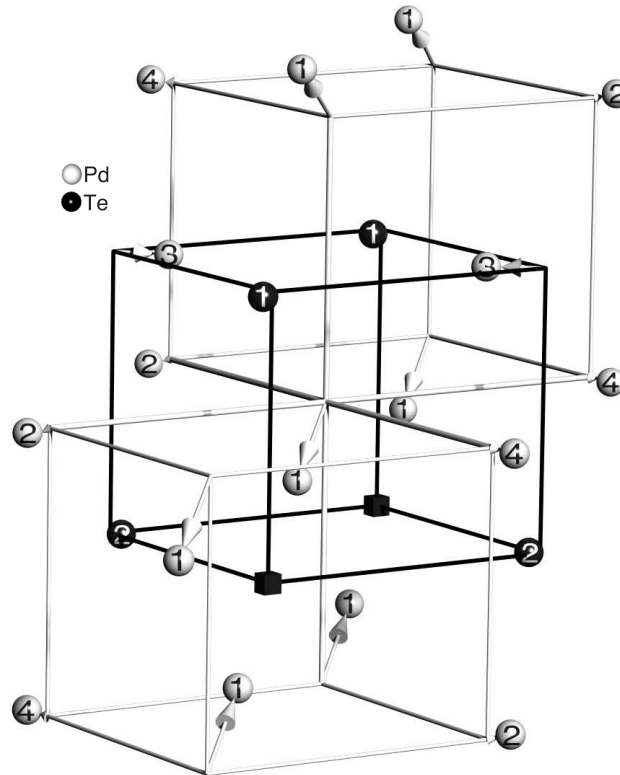


Abbildung 6.6: Umgebung der Leerstelle in Pd_8Te_3 . Der kleine, graue Würfel symbolisiert die Leerstelle. b verläuft entlang einer Flächendiagonalen der Würfel von vorn nach hinten. Die Länge einer von oben nach unten verlaufenden Würfelkante entspricht $\frac{c}{4}$.

Ebenen ist der kürzeste Abstand $\sqrt{6}a_W$, innerhalb der Ebenen kommen sich die Leerstellen auf $\sqrt{2}a_W$ bzw. $2a_W$ nahe. Zusätzlich zur weniger isotropen Verteilung der Leerstellen ist die Leerstellenkonzentration in Pd_8Te_3 ($\frac{1}{3}$ Leerstellen pro Te-Atom) höher als in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ ($\frac{1}{7} + \frac{x}{7}$ Leerstellen pro Te-Atom). Die Te-Atome sind auch hier nur geringfügig aus ihren Idealpositionen ausgelenkt.

6.4.2 Berücksichtigung der Inkommensurabilität

Die Struktur von Pd_8Te_3 ist inkommensurabel. Aus den verfügbaren Röntgendaten ließ sich aber kein physikalisch mögliches Modell für die modulierte Struktur erzeugen. Da die Modulation in den erhaltenen Modellen größtenteils die Besetzungsparameter von vier Atomen betraf, wurde ein Modell mit statistisch besetzten Splitlagen für diese Atome erzeugt. Aufgrund zu kurzer Abstände zwischen den Atomen Pd1, Te1 und Te1a, Pd1a ist es physikalisch unmöglich, daß diese gleichzeitig auftreten können. Die Atome Pd1a und Te1a finden sich wie die Leerstellen und die Atome Te1 und Pd1 in der bc-Ebene in der Höhe 0. Die Anordnung von Pd1 und Te1 um die Leerstellen ist zur Anordnung der Atome Pd1a und Te1a näherungsweise invers, wie Abbildung 6.7 auf Seite 64 zeigt. Auch die Umgebung der Atome Pd1a, Te1a ist ähnlich zu der der Atome Pd1, Te1, aber

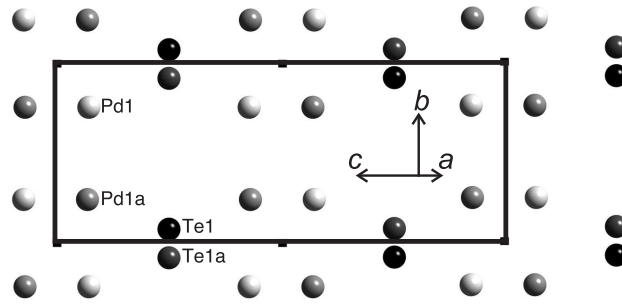


Abbildung 6.7: Verteilung der Splitlagen Pd1/Pd1a bzw. Te1/Te1a. Die Papierebene entspricht der bc-Ebene in der Höhe $x = 0$. Die gegenseitige Anordnung der Atome Pd1/Te1 bzw. Pd1a/Te1a ist zueinander näherungsweise invers. Sie lassen sich durch mehrere raumgruppenfremde Symmetrieelemente aufeinander abbilden.

invers dazu. Dies kann an der ähnlichen, aber anders ausgerichteten Abstandsverteilung abgelesen werden. Interatomare Abstände gibt Tabelle 6.5 auf Seite 66 an.

Die Verzerrung der Zelle kann an Gitterparametern $a = 1475.3(5)$ pm, $b = 466.8(1)$ pm, $c = 1174.3(4)$ pm und $\beta = 112.82(3)^\circ$, die ein Zellvolumen von $0.7454(4)$ nm³ aufspannen, durch Vergleich mit den Idealwerten abgelesen werden. Aus dem Volumen kann ein a_W von 314.34 pm errechnet werden. a entspricht seinem Idealwert, b beträgt das 1.050-fache und c das 0.9340-fache des Idealwerts, für den Winkel β wäre ein Wert von 115.24° zu erwarten.

Die Atomlagen sind in zwei gleich große Gruppen aufgeteilt. Die Atome der einen Gruppe (Pd1, Pd2, Pd4) besetzen nur Würfelzentren, die der anderen Gruppe (Te1, Te2, Pd3, Leerstelle) nur Würfecken. Wie in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ liegen alle Te-Atome ausschließlich auf miteinander über Flächendiagonalen verbundenen Würfecken. Sie bilden Tetraeder um die Würfelzentren. Die Te-Atome sind nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet. Der Stapelvektor der Te-Atomschichten ist parallel zur monoklinen Richtung $[0\ 4\ 1]$. Die Palladiumatome besetzen die Oktaeder- und Tetraederlücken dieser Kugelpackung. $\frac{1}{3}$ der Oktaederlücken ist unbesetzt. Durch die gleichmäßige Verteilung der Te-Atome ist es nicht möglich zwei Te-Atome weiter voneinander zu entfernen als gegeben, ohne sie einem anderen Te-Atom anzunähern. Die Te-Atome meiden sich also maximal.

6.4.3 Merkmale der elektronischen Struktur und interatomare Abstände

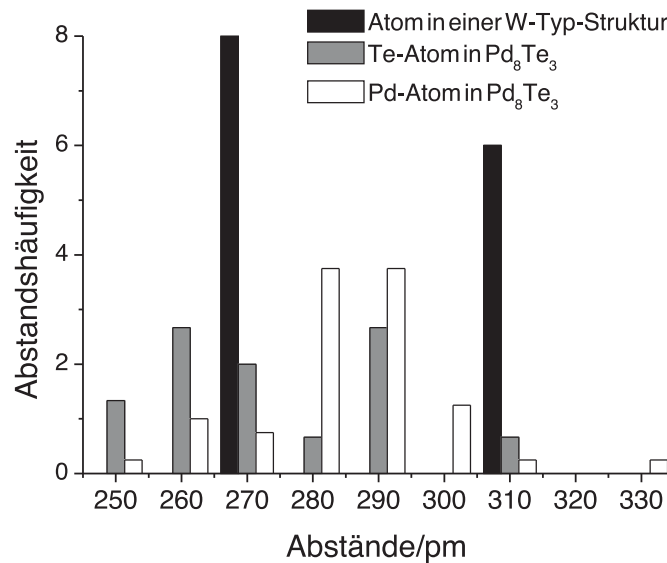


Abbildung 6.8: Verteilung der Abstände in Pd_8Te_3 für das Modell ohne statistisch verteilte Besetzung der Atome Pd1, Pd1a, Te1 und Te1a. Die Anzahl der Abstände je Atom wurde in Kugelschalen mit einer Schalendicke von jeweils 10 pm aufsummiert. Der im Diagramm angegebene Abstandswert gibt dabei den Radius der inneren Kugel der Kugelschale an. Die erste Koordinationssphäre um Te verkleinert sich, die zweite vergrößert sich. Der gegenläufige Effekt ist in der Umgebung der Pd-Atome zu beobachten.

Die Verwandtschaft der Struktur zur Wolfram-Struktur lässt sich auch an den interatomaren Abständen ablesen. Die interatomaren Abstände sind in Tabelle 6.5 auf Seite 66 aufgelistet. In die Koordinationssphäre der Atome Pd1 und Pd3, die am stärksten von ihren Idealpositionen abweichen, dringen zusätzliche Atome, die nicht zur 8+6-Koordinations-sphäre der kubisch innen-zentrierten Anordnung gehören ein. Trotz erheblicher Verzerrung der Struktur bleibt die Koordinationssphäre der anderen Atome größtenteils erhalten. Eine klare Aufteilung in eine erste, würfelförmige und eine zweite, oktaedrische Koordination ist nicht mehr möglich. Ein Abstandskriterium aufzustellen, gemäß dem die Zugehörigkeit zu einer Koordinationssphäre abgeleitet werden kann, ist nicht sofort aus der Verteilung der Abstände ersichtlich, wie dies bei der Wolfram-Typ-Struktur möglich ist, weil die Streuung der Abstände in Pd_8Te_3 deutlicher ist als in der Wolfram-Typ-Struktur. Die Abstände in der Wolfram-Typ-Struktur verteilen sich wie folgt: $\frac{\sqrt{3}}{2}a_W(8\times)$, $a_W(6\times)$, $\sqrt{2}a_W(12\times)$. Übertragen auf Pd_8Te_3 ergeben sich Abstände von ca. 272.2 pm, 314.3 pm, 444.5 pm. Wendet man ein Kriterium von $a_W+10\% = 345.8$ pm zur Festlegung der Koordinationssphäre an, so ergeben sich folgende Koordinationszahlen (mit * gekennzeichnete Atome haben direkt Kontakt zur Leerstelle): Te1 bzw. Te1a(10), Te2*(10), Pd1 bzw. Pd1a*(9), Pd2*(12), Pd3(13), Pd4*(12).

Tabelle 6.5: Interatomare Abstände (in pm) in Pd_8Te_3 . Die Abstände sind nach ihrem Ursprung in der Wolfram-Unterstruktur sortiert. Die ersten acht Abstände entsprechen denen zu den Würfecken um ein Zentralatom, die nächsten sechs denen zu den Atomen, die die Nachbarwürfel zentrieren. Wenn zusätzliche, ursprünglich nicht der Koordinationssphäre angehörende Atome näher als 350 pm an ein Atom heranrücken, sind die dadurch erzeugten Abstände nach den ersten 14 Abständen angegeben. Abstände zwischen den Atomen Pd1, Te1 und Pd1a, Te1a sind nicht angegeben, da diese Positionen nicht gleichzeitig besetzt sein können. Wenn direkt nach einem Abstand Atom-Pd1 bzw. Atom-Te1 ein Abstand Atom-Pd1a bzw. Atom-Te1a gegeben ist, so zeigen beide in ähnliche Richtung. □ symbolisiert die formale Leerstelle auf der Wyckoff-Position 4b. Die COOPs wurden bis 360 pm summiert. Es wurde ein auf den Positionen Pd1 und Te1 voll besetztes Modell zur Berechnung der COOPs verwendet.

1	2	Abst.	Mult.	COOP	1	2	Abst.	Mult.	COOP	1	2	Abst.	Mult.	COOP	
Te1	Pd1	257.3(5)	2×	0.368	Pd1	Pd2	282.2(6)	1×	0.048	Pd3	Pd1	288.3(6)	1×	0.027	
Te1	Pd4	292.1(3)	2×	0.105	Pd1	Pd4	282.9(5)	1×	0.045	Pd3	Pd4	288.6(5)	1×	0.034	
Te1	Pd2	295.3(2)	2×	0.095	Pd1	Pd1	293.5(6)	1×	0.043	Pd3	<i>Pd1a</i>	294(2)	1×		
Te1	Pd1	378.2(7)	2×		Pd1	Pd1	416.5(6)	1×		Pd3	Pd2	289.5(5)	1×	0.032	
					Pd1	Pd2	432.0(6)	1×		Pd3	Pd1	290.3(6)	1×	0.024	
Te1	Pd3	262.4(6)	2×	0.309	Pd1	Pd4	431.8(4)	1×		Pd3	<i>Pd1a</i>	297(3)	1×		
Te1	□	295.9	2×							Pd3	Pd4	290.7(5)	1×	0.028	
Te1	Pd3	311.8(6)	2×	0.046	Pd1	Pd1	284.8(6)	1×	0.029	Pd3	Pd2	292.5(5)	1×	0.028	
					Pd1a	□	142.2	1×		Pd3	Pd4	298.8(5)	1×	0.023	
Te1a	Pd1a	260(4)	2×		Pd1a	Te2	254(3)	1×		Pd3	Pd2	301.3(3)	1×	0.020	
Te1a	Pd4	293.8(7)	2×		Pd1a	Te1a	260(4)	1×		Pd3	Te1	262.4(6)	1×	0.309	
Te1a	Pd2	296.8(7)	2×		Pd1a	Te2	265(3)	1×		Pd3	<i>Te1a</i>	325(4)	1×		
Te1a	Pd1a	385(3)	2×		Pd1a	Pd3	294(2)	1×		Pd3	Te2	296.5(4)	1×	0.085	
					Pd1a	Pd3	297(3)	1×		Pd3	Te2	298.9(3)	1×	0.081	
Te1a	Pd3	250(3)	2×		Pd1a	Te1a	385(3)	1×		Pd3	Te1	311.8(6)	1×	0.046	
Te1a	□	296.2	2×		Pd1a	□	362.4	1×		Pd3	<i>Te1a</i>	250(3)	1×		
Te1a	Pd3	325(4)	2×							Pd3	Te2	374.8(4)	1×		
					Pd1a	Pd4	275(3)	1×		Pd3	Te2	384.4(4)	1×		
Te2	Pd1	258.5(6)	1×	0.302	Pd1a	Pd2	282(3)	1×							
Te2	<i>Pd1a</i>	265(3)	1×		Pd1a	Pd1a	292(4)	1×		Pd3	Pd3	332.6(4)	1×	0.004	
Te2	Pd1	261.0(5)	1×	0.284	Pd1a	Pd1a	418(4)	1×							
Te2	<i>Pd1a</i>	254(3)	1×		Pd1a	Pd2	442(3)	1×		Pd4	Te2	263.8(3)	1×	0.257	
Te2	Pd2	263.4(4)	1×	0.260	Pd1a	Pd4	438(3)	1×		Pd4	Te2	270.5(4)	1×	0.226	
Te2	Pd4	263.8(3)	1×	0.257						Pd4	Te2	281.5(5)	1×	0.143	
Te2	Pd4	270.5(4)	1×	0.226	Pd1a	Pd1a	285(4)	1×		Pd4	Pd3	288.6(5)	1×	0.034	
Te2	Pd2	272.3(5)	1×	0.214						Pd4	□	289.6	1×		
Te2	Pd2	278.6(5)	1×	0.159	Pd2	Te2	263.4(4)	1×	0.260	Pd4	Pd3	290.7(5)	1×	0.028	
Te2	Pd4	281.5(5)	1×	0.143	Pd2	Te2	272.3(5)	1×	0.214	Pd4	Te1	292.1(3)	1×	0.105	
					Pd2	Te2	278.6(5)	1×	0.159	Pd4	<i>Te1a</i>	293.8(7)	1×		
Te2	Pd3	296.5(4)	1×	0.085	Pd2	□	285.5	1×		Pd4	Pd3	298.8(5)	1×	0.023	
Te2	Pd3	298.9(3)	1×	0.081	Pd2	Pd3	289.5(5)	1×	0.032						
Te2	□	316.1	1×		Pd2	Pd3	292.5(5)	1×	0.028	Pd4	Pd1	282.9(5)	1×	0.045	
Te2	□	317.7	1×		Pd2	Te1	295.3(2)	1×	0.095	Pd4	<i>Pd1a</i>	438(3)	1×		
Te2	Pd3	374.8(4)	1×		Pd2	<i>Te1a</i>	296.8(7)	1×		Pd4	Pd2	285.1(4)	1×	0.038	
Te2	Pd3	384.4(4)	1×		Pd2	Pd3	301.3(3)	1×	0.020	Pd4	Pd4	294.8(5)	2×	0.030	
										Pd4	Pd2	302.3(4)	1×	0.018	
Pd1	□	142.4	1×		Pd2	Pd1	282.2(6)	1×	0.048	Pd4	Pd1	431.8(4)	1×		
Pd1	Te1	257.3(5)	1×	0.368	Pd2	<i>Pd1a</i>	442(3)	1×		Pd4	<i>Pd1a</i>	275(3)	1×		
Pd1	Te2	258.5(6)	1×	0.302	Pd2	Pd4	285.1(4)	1×	0.038						
Pd1	Te2	261.0(5)	1×	0.284	Pd2	Pd2	288.0(5)	1×	0.036						
Pd1	Pd3	288.3(6)	1×	0.027	Pd2	Pd4	302.3(4)	1×	0.018						
Pd1	Pd3	290.3(6)	1×	0.024	Pd2	Pd2	303.2(6)	1×	0.024						
Pd1	□	363.3	1×		Pd2	Pd1	432.0(6)	1×							
Pd1	Te1	378.2(7)	1×		Pd2	<i>Pd1a</i>	282(3)	1×							

Es gibt keinen Pd-Pd-Abstand, der kürzer als 282.2 pm ist (Pd1-Pd2) — wenn man vom Pd1a-Pd4-Abstand (275(3) pm) absieht. Zehn verschiedene Pd-Te-Abstände sind kürzer als dieser Wert. Ähnlich dem $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ zeigt also Pd_8Te_3 eine Verstärkung der heteronuklearen Bindungswechselwirkung im Vergleich zur idealisierten Struktur. Der kürzeste Te-Te Abstand ist 411.47(1) pm. Dies entspricht in etwa dem zweifachen van der Waals-Radius (206 pm) [85]. Die Verteilung der Abstände ist in Abbildung 6.8 auf Seite 65 graphisch veranschaulicht. Wie auch schon in $\text{Pd}_{19.53(3)}\text{Te}_7$ und $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ weitet sich die erste Koordinationssphäre um die Pd-Atome auf, die um die Te-Atome hingegen schrumpft.

Die Gesamt-Zustandsdichte und die partiellen Atom-Zustandsdichten für Pd_8Te_3 sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Sie und die zugehörigen COOPs wurden mit YAeHMOP [63] unter Verwendung der in Tabelle 2.2 auf Seite 12 angegebenen Parameter erzeugt. COOPs wurden bis 360 pm aufsummiert. Die Berechnung erfolgte mit 1038 gleichmäßig über die Hälfte der Brillouin-Zone verteilten k-Punkte (Gesamt 2072 k-Punkte) in der primitiv aufgestellten Zelle. Die Berechnung erfolgte für voll besetzte Atompositionen Pd1 und Te1 und komplett unbesetzte Positionen Pd1a und Te1a.

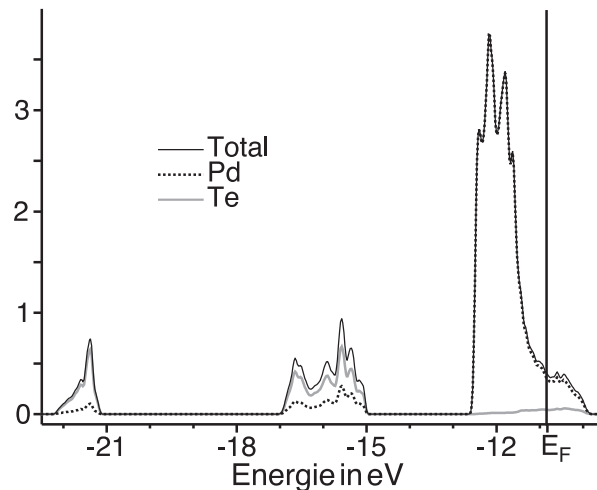


Abbildung 6.9: Zustandsdichte von Pd_8Te_3

Die Zustandsdichte von Pd_8Te_3 ähnelt der von $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, lediglich der Block bei einer Energie < -15 eV ist deutlich breiter aufgefächert als der bei $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$. Die niederenergetischen Blöcke sind auch hier von Te s- bzw. p-Zuständen (< -21 eV bzw. < -15 eV) dominiert. Der dritte Block besitzt fast ausschließlich Pd d-Charakter, er erstreckt sich von -13 eV bis -10 eV und schneidet damit mit seiner flacher abfallenden Flanke die Fermi-Kante bei -10.8 eV. Eine Stabilisierung des Tellurids nach dem Hume-Rothery-Mechanismus kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, da die Fermi-Kante zwar mit einem lokalen Minimum der Elektronendichte zusammenfällt, dieses Minimum aber deutlicher ausfallen sollte, um die Stabilisierung eindeutig zu belegen [84].

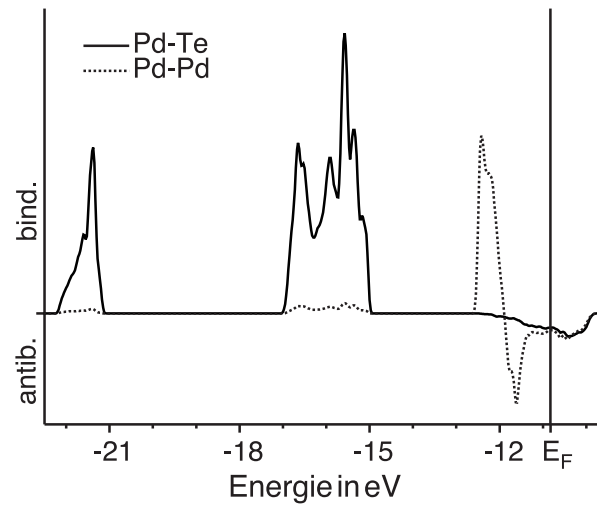


Abbildung 6.10: Kristallorbitalüberlapppopulation von Pd_8Te_3

In Abbildung 6.10 ist die Kristallorbitalüberlapppopulation gezeigt. Man sieht, daß die niederenergetischen Blöcke deutlich Pd-Te bindend sind, der Block aus Pd-Zuständen, der die Fermikante schneidet, ist insgesamt schwach Pd-Pd bindend. Die Beiträge zur Bindung aus beiden sind denen in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ nahezu gleich. Summiert man COOPs entlang der Bindungsachsen, so haben auch hier die der kurzen heteronuklearen Bindungen die höchsten Beträge, wie an den in Tabelle 6.5 auf Seite 66 angegebenen Werten abgelesen werden kann.

6.5 Zusammenfassung

Die Mittelwertstruktur von Pd_8Te_3 wurde mit den Gitterparametern $a = 1475.3(5)$ pm, $b = 466.80(10)$ pm, $c = 1174.3(4)$ pm und $\beta = 112.82(3)^\circ$ in der Raumgruppe $C2/c$ beschrieben. Das Tellurid kristallisiert mit 44 Atomen in der Elementarzelle. Es enthält 8 kristallographisch unabhängige Atome, wobei die Besetzungsfaktoren der Atome Te1 und Te1a bzw. Pd und Pd1a jeweils gemeinsam einer Vollbesetzung entsprechen. Gruppe-Untergruppe-Analyse belegt eine Verwandtschaft zur Wolfram-Typ-Struktur. Die kommensurable Basisstruktur von Pd_8Te_3 stellt eine Ausordnungsvariante der Wolfram-Typ-Struktur mit einer Überzelle der Größe $\sqrt{22}a_W \times \sqrt{2}a_W \times 4a_W$ dar. Die Te-Atome ordnen sich nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Die Pd-Atome besetzen die Oktaeder- und Tetraederlücken der Te-Atomanordnung. Pro Elementarzelle bleiben 4 Oktaederlücken unbesetzt. Die Ausordnung und Verzerrung der Struktur wird als Resultat der Maximierung der heteronuklearen Bindungswechselwirkungen gedeutet. Beleg dafür liefern verkürzte Pd-Te Abstände und heteronukleare COOPs, die signifikant zur Stabilität der Verbindung beitragen.

7 Pd₅Te₂

7.1 Einleitung

Røst und Grønvold [27] fanden Proben mit einem Tellurstoffmengenanteil von 28.57%, die pulverdiffraktometrisch weder „Pd₃Te“ noch „Pd₂Te“ gleichen. Die angegebenen Reflex- und Intensitätstabellen für „Pd₃Te“ und „Pd₂Te“ entsprechen denen von Pd_{20-*x*}Te₇ und Pd₉Te₄ [23]. Zwischen diesen Phasen liegen Pd₈Te₃ und Pd₅Te₂. Die angegebene Reflex- und Intensitätstabelle läßt sich nicht mit der Reflex- und Intensitätsverteilung einer der beiden Verbindungen in Einklang bringen. Wahrscheinlich bestanden die Proben aus mehreren Phasen.

Durch Elektronenstreuung an dünnen Filmen von Palladiumtelluriden auf NaCl konnten Khar'kin, Imamov und Semiletov [21] 1968 ein orthorhombisch kristallisierendes Palladiumtellurid mit den Gitterparametern $a = 905$ pm, $b = 1354$ pm und $c = 755$ pm herstellen. Aus dem Elementarzellvolumen und den individuellen Atomvolumina für Pd und Te (aus PdTe) schlossen sie, daß dieses Tellurid ungefähr die Zusammensetzung „Pd₃Te₂“ hat. Wegen der Auslöschung der $0\ 0\ l$ -Reflexe für $l \neq 2n$, $n \in \mathbb{N}$, schlugen sie als Raumgruppe für die Struktur von „Pd₃Te₂“ $P222_1$ vor.

1978 berichteten Schubert und Matković [23] in ihrer Untersuchung von Pd₉Te₄, daß dieses bei 863 K aus Schmelze und „Pd₅Te₂“ entsteht. Dem zufolge wäre „Pd₅Te₂“ eine Hochtemperaturphase. „Ferner ist die Struktur von „Pd₅Te₂“ nach dem Liniendiagramm zu urteilen ähnlich der vorliegenden“, d. h. ähnlich zu Pd₉Te₄.

Die Analyse des Phasendiagramms Pd-Te 1986 durch Chattopadhyay, Bhatt und Kherra [26] bestätigte die Existenz einer Phase der ungefähren Zusammensetzung Pd₅Te₂. Die Autoren bezeichneten diese als „ δ “-Phase. Diese Phase soll einen deutlichen Homogenitätsbereich besitzen und Tellurstoffmengenanteile von 27.6% bis 30% enthalten. Die Phase wurde als Niedertemperaturphase mit einem Zersetzungspunkt von 773 K beschrieben.

Ipsier und Schuster [25] konnten 1986 in ihrer hauptsächlich auf Differenzthermoanalyse beruhenden Untersuchung des Phasendiagramms Pd-Te die Existenz einer Niedertemperaturphase mit etwa der Zusammensetzung von Pd₅Te₂ mit einem Zersetzungspunkt von 768 K bestätigen.

Kim [30] berichtete 1986 über eine Phase „Pd₇Te₃“ die 29-30% Tellurstoffmengenanteil enthält. Das Pulverdiffraktogramm der Phase läßt sich monoklin mit den Gitterparametern $a = 744.4(1)$ pm, $b = 1391.8(2)$ pm, $c = 887.3(2)$ pm und $\beta = 92.46(2)^\circ$ indizieren. Zum Vergleich seien hier die Gitterparameter Schuberts und Matkovičs Pd₉Te₄ [23] gegeben: $a = 745.8$ pm, $b = 1393.8$ pm, $c = 883.9$ pm und $\beta = 91.97^\circ$. Auch die Verteilung der angegebenen Reflexintensitäten von „Pd₇Te₃“ entspricht einer Probe, die als einen wesentlichen Bestandteil Pd₉Te₄ enthält. Den Aussagen von Kim zufolge schmilzt „Pd₇Te₃“ bei 1103 K.

Die 1990 durch Kim, Chao und Cabri [29] erfolgte Untersuchung des Pd-Te Systems übernahm Kims Ergebnisse bezüglich „Pd₇Te₃“.

Von Pd₅Te₂ konnten über halogenidvermittelte Synthese Kristalle hinreichender Güte für eine Kristallstrukturanalyse hergestellt werden. Die Strukturbestimmung bestätigte die Zusammensetzung Pd₅Te₂. Die Struktur wurde mit der Wolfram-Typ-Struktur und den Strukturen der Palladiumtelluride Pd_{20-x}Te₇, Pd₈Te₃ und Pd₉Te₄ in Bezug gesetzt. Im folgenden wird über die Kristall- und Elektronenstruktur des Palladiumtellurids Pd₅Te₂ berichtet.

7.2 Darstellung

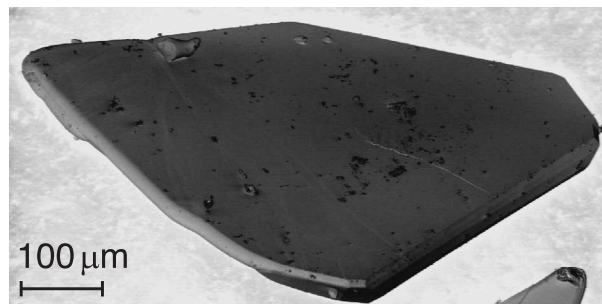


Abbildung 7.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von Pd_5Te_2 .

Pd_5Te_2 konnte in Pulverform unterhalb von 770 K unter Verwendung von PdCl_2 als Reaktionsvermittler dargestellt werden. Je nach Startzusammensetzung enthielten die Proben Anteile einer der Nachbarphasen, Pd_8Te_3 oder Pd_9Te_4 . Wegen der nur langsam erfolgenden Reaktion gelang es so nicht, geeignet große Kristalle von Pd_5Te_2 für eine Einkristallstrukturanalyse zu züchten. Erhitzt man Pd_5Te_2 auf über 770 K, so tritt Zersetzung ein. Pulverproben mit Tellurstoffmengenanteilen von weniger als 28.6%, wiesen nach Erhitzen über die Zersetzungstemperatur von Pd_5Te_2 drei, manchmal sogar vier pulverdiffraktometrisch identifizierbare Phasen auf. Diese waren Pd_5Te_2 , Pd_9Te_4 , $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, bzw. die drei genannten Verbindungen und Pd_8Te_3 . Oberhalb von 800 K konnten durch Zusatz von PdCl_2 oder PdBr_2 zum Reaktionsgemisch plättchenartige Kristalle einer Phase gezüchtet werden, die sich beim Abkühlen zu Pd_9Te_4 und Pd_5Te_2 zersetzten. Kristalle der Hochtemperaturphase ließen sich auch durch Anlegen eines Temperaturgradienten über der Ampulle von der kalten zur heißen Seite transportieren. Diese Kristalle erreichten senkrecht zur Plättchennormalen Ausmaße von bis zu einem Millimeter. Abbildung 7.1 zeigt einen dieser Kristalle.

7.3 Charakterisierung

7.3.1 Pulverdiffraktometrie

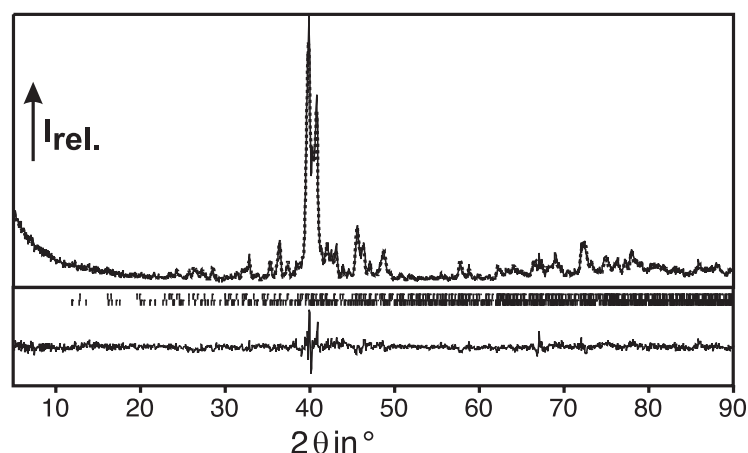


Abbildung 7.2: Rietveld-Profilanpassung an ein Pulverdiffraktogramm von Pd_5Te_2 . Daten der Rietveld-Profilanpassung sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Zur Charakterisierung der Proben von Pd_5Te_2 wurde die Pulverdiffraktometrie herangezogen. Die Proben konnten aufgrund ihrer Sprödhheit auch im Falle grobkristallinen Materials gemörsert und direkt vermessen werden. Abbildung 7.2 zeigt eine Rietveld-Profilanpassung an ein Pulverdiffraktogramm einer Probe, die Pd_5Te_2 als Hauptkomponente enthält. Die Daten der Rietveld-Anpassung sind in Tabelle 7.2 angegeben. In Tabelle 7.1 sind Gitterparameter verschiedener Proben von Pd_5Te_2 eingetragen. Anhand von Gitterparametern, die mit variierender Probenzusammensetzung nicht wesentlich schwanken, und weil es nicht gelang, fremdphasenfreie Proben von Pd_5Te_2 herzustellen, wird die Schlußfolgerung gezogen, daß Pd_5Te_2 keine signifikante Phasenbreite hat.

Tabelle 7.1: Vergleich der Gitterparameter verschiedener Proben von Pd_5Te_2 . Standardabweichungen der gemittelten Parameter sind aus der Varianz der Gitterparameter von 10 Präparaten berechnet.

Parameter	Mittel	Min.	Max.
a/pm	911.5(3)	910.8(1)	911.9(1)
b/pm	763.3(2)	763.6(2)	762.9(1)
c/pm	1390.2(4)	1389.4(2)	1390.7(2)

Tabelle 7.2: Daten der Rietveld-Anpassung an ein Pulverdiffraktogramm mit 69(1) Massen-% Pd₅Te₂. Das zugehörige Pulverdiffraktogramm zeigt Abbildung 7.2

Messbereich/ 2θ	5-90°
Zeit pro Schritt/s \ Schrittweite	1 \ 0.05°
Strahlung	Cu-K α
Variablenzahl	18
Anzahl Variablen Hintergrundanpassung	6
Nullpunktverschiebung	0.087(7)
Phase 1	Pd ₅ Te ₂ (69(1) Massen-%)
<i>a</i> /pm	911.0(2)
<i>b</i> /pm	762.4(1)
<i>c</i> /pm	1391.6(3)
W	0.094(4)
Phase 2	Pd ₉ Te ₄
<i>a</i> /pm	745.6(2)
<i>b</i> /pm	1392.6(4)
<i>c</i> /pm	886.8(3)
β /°	92.33(2)
W	0.092(7)
<i>R</i> (erwartet)	0.102
<i>R</i> (Profil)	0.102
<i>R</i> (Profil, gewichtet)	0.134
<i>R</i> (Bragg)Phase 1	0.057
<i>R</i> (Bragg)Phase 2	0.057

7.3.2 Strukturbestimmung

Die Reflexintensitäten eines Bruchstücks eines bei über 770 K gewachsenen Kristalls wurden von 2.93° bis 34.96° θ mit einem Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Hintergrund- und LP-Korrektur erfolgte mit XCAD4 [54]. Eine Absorptionskorrektur wurde unter Vorgabe der mittels CCD-Kamera und FACEIT [55] ermittelten groben Gestalt des Kristalls und Optimierung der Kristallgestalt mittels X-SHAPE [57] in JANA-2000 [53] durchgeführt. Der R_{int} -Wert lag bei 0.0577. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden in SHELXL-97 [58]. Die Verfeinerung erfolgte in JANA-2000 [53]. Auslöschung der Reflexe, die die Bedingungen $hk0, h \neq 2n, 0k0, k \neq 2n, 00l, l \neq 2n, n \in \mathbb{N}$ und — bis auf wenige schwache Reflexe — $0kl, k \neq 2n, h0l, l \neq 2n, n \in \mathbb{N}$ erfüllten, legten die Raumgruppe *Pbca* zur Strukturlösung und Verfeinerung nahe. Die gegen die Auslöschungsbedingungen verstoßenden Reflexe stammten wahrscheinlich von Pd₉Te₄-Aufwachsungen. Bei der Verwachsung koinzidieren die *c*-Richtung von Pd₅Te₂ und die *b*-Richtung von Pd₉Te₄, wie an einem anderen qualitativ deutlich schlechteren Kristall bestimmt wurde. Ein Ausschnitt aus dem Beugungsbild dieses Kristalls ist in Abbildung 7.3 auf Seite 76 dargestellt. Reflexe mit $k < 5$ (bezogen auf Pd₅Te₂) ließen sich nicht sauber von Pd₉Te₄-Reflexen trennen. Sie wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Nach der vollständigen Verfeinerung von 65 Variablen einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atomlagen konvergierte *R*(alle) bei 0.0503. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.3 auf Seite 77 angegeben.

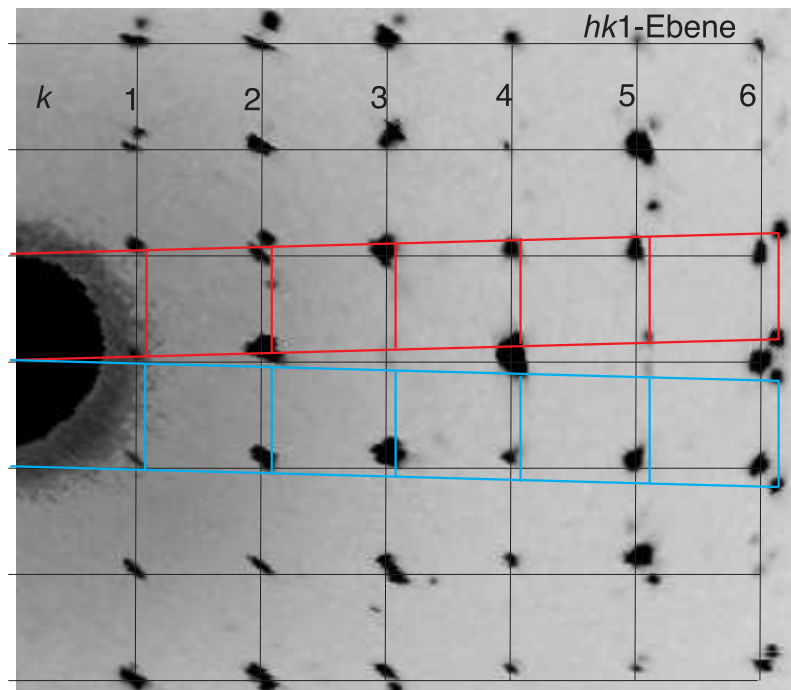


Abbildung 7.3: Muster der Verwachsung, die für oberhalb der Zersetzungstemperatur von Pd_5Te_2 hergestellte Kristalle typisch ist. Blaue und rote Linien kennzeichnen die Zellen, mit denen sich die Reflexintensitäten, die von den Pd_9Te_4 -Individuen stammen erfassen lassen. Die gezeigte Schicht des reziproken Raumes entspricht für das Pd_5Te_2 -Individuum der $hk1$ -Schicht. Von Reflexen mit $k < 5$ sind die Reflexintensitäten nicht zuverlässig zu separieren.

Tabelle 7.3: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Pd₅Te₂

<i>Kristallographische Daten</i>	
Summenformel	Pd ₅ Te ₂
Pearsonsymbol	<i>oP</i> 56
Raumgruppentyp (Nr.)	<i>Pbca</i> (61)
<i>a</i> /pm	909.84(18)
<i>b</i> /pm	762.64(15)
<i>c</i> /pm	1388.4(3)
<i>V</i> /pm ³	963.4(3) × 10 ⁶
Molmasse / g mol ⁻¹	787.3
$\rho_{\text{röntg.}} / \text{g cm}^{-3}$	10.852
μ / mm^{-1}	29.995
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße/mm ³	0.2 × 0.1 × 0.2
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung \ Monochromator	Mo-K α / Graphit
Temperatur/K	293 ± 5
Scanart	ω -Scan
$\theta_{\text{min}} \setminus \theta_{\text{max}}$	2.93° \ 34.96°
vermessene Reflexe	$-14 \leq h \leq 14$ $-12 \leq k \leq 11$ $-22 \leq l \leq 22$
Anzahl der Reflexe	17927
<i>Datenreduktion</i>	
Absorptionskorrektur	numerisch/X-SHAPE/JANA-2000 [53,57]
max. \ min. Transmission	0.106 \ 0.019
Anzahl der unabhängigen Reflexe	998
nur Reflexe mit $k < 5$ verwendet	
R_{int}	0.0577
<i>Verfeinerung</i>	
Programm	JANA-2000 [53]
Reflexe $I_0 > 3\sigma(I_0)$	973
Variablen	65
$R(I_0 > 3\sigma(I_0))$	0.0485
$R(\text{alle})$	0.0500
$wR(\text{alle})$	0.0590
Extinktionskoeffizient	2008.85
$\Delta\rho_{\text{max}} \setminus \Delta\rho_{\text{min}} / 10^{-6} \text{e pm}^{-3}$	2.55 \ -2.49

7.4 Kristallstruktur

Pd_5Te_2 kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ mit 7 kristallographisch unabhängigen Atomen und insgesamt 56 Atomen in der Elementarzelle. Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter sind in Tabelle 7.4 angegeben.

Tabelle 7.4: Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter (in pm^2) von Pd_5Te_2 und die gemäß Gleichung 7.2 auf Seite 82 aus einer kubisch innenzentrierten Struktur abgeleiteten Idealkoordinaten.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Te1	0.35776(12)	0.06764(9)	0.25205(8)	115(5)	120(3)	153(5)	5(2)	3(4)	7(2)
Ideal	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{4}{16}$						
Te2	0.11667(12)	0.25101(8)	0.48340(8)	120(5)	118(3)	177(6)	8(2)	-1(4)	-10(2)
Ideal	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{8}{16}$						
Pd1	0.41422(16)	0.36797(11)	0.16185(11)	181(7)	130(4)	181(7)	-31(3)	-6(5)	-8(3)
Ideal	$\frac{3}{8}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{2}{16}$						
Pd2	0.10774(16)	0.24455(11)	0.17549(11)	155(7)	135(4)	197(7)	-8(3)	-7(5)	-4(3)
Ideal	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{3}{16}$						
Pd3	0.34095(17)	0.06732(11)	0.05279(11)	195(7)	134(4)	210(7)	23(3)	-66(5)	-31(3)
Ideal	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{16}$						
Pd4	0.38090(17)	0.10201(12)	0.44636(12)	124(7)	190(4)	208(7)	-28(3)	11(6)	-27(3)
Ideal	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{7}{16}$						
Pd5	0.11128(18)	0.00810(14)	0.34820(13)	135(8)	264(5)	191(8)	-34(3)	-1(6)	-49(3)
Ideal	$\frac{1}{8}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{6}{16}$						
□	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{5}{16}$						

Die Struktur von Pd_5Te_2 gehört zur Familie der Strukturen, in denen eine Komponente (Te) nach dem Motiv einer dichtesten Kugelpackung geordnet ist und in der die andere Komponente (Pd) Oktaederlücken und Tetraederlücken besetzt. Andererseits ist sie verwandt mit der Wolfram-Typ-Struktur. Es wird hier deswegen zuerst eine allgemeine Einführung über Beziehungen zwischen der Wolfram-Typ-Struktur und Strukturen besetzter dichtester Packungen gegeben, bevor die Struktur von Pd_5Te_2 besprochen wird. Der BiF_3 -Struktur-Typ stellt eine Ordnungsvariante der kubisch innenzentrierten Wolfram-Typ-Struktur dar. Er lässt sich auch als kubisch dichteste Kugelpackung beschreiben, in der alle Tetraederlücken (TL) und Oktaederlücken (OL) besetzt sind. Die Bi-Atome arrangieren sich im BiF_3 -Struktur-Typ nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung, die F-Atome besetzen die Tetraeder- und Oktaederlücken vollständig. Auf Ordnungsvarianten der Wolfram-Typ-Struktur bezogen entsprechen die Bi-Positionen Würfecken, die zu einem Tetraeder angeordnet sind. Die besetzten OL entsprechen den übrigen Würfecken und die TL den Würfelzentren. Dieser Bezug ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Sind die Atome, die das Motiv der kubisch dichtesten Atompäckung bilden, wie in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$

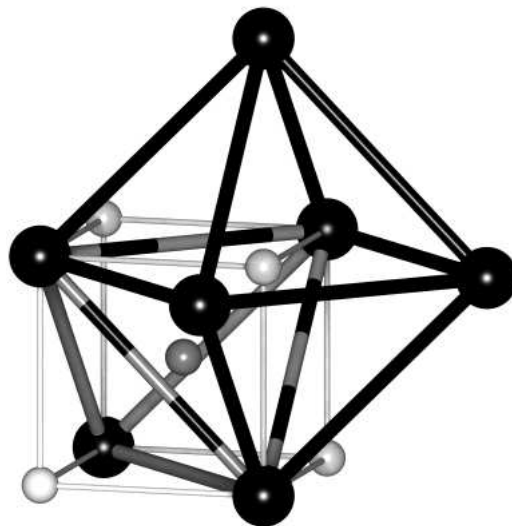


Abbildung 7.4: Beziehung zwischen einer Ordnungsvariante der kubisch innenzentrierten Wolfram-Typ-Struktur und einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der alle Tetraederlücken und Oktaederlücken besetzt sind. Die schwarzen Kugeln repräsentieren einen Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der die weißen Kugeln die Oktaederlücken und die grauen Kugeln die Tetraederlücken besetzen. Die Anordnung der Kugeln entspricht der der Atome im BiF_3 -Typ, in der die Bi-Atome sich nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung anordnen, deren Tetraederlücken und Oktaederlücken von F-Atomen besetzt sind.

und Pd_8Te_3 etwa $\sqrt{2}a_W$ voneinander entfernt, so ist die kürzeste Distanz zwischen zwei Atomen, die TL besetzen circa a_W . Ordnen sich die Te-Atome nach dem Motiv einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit gleicher Distanz zwischen den Te-Atomen an, so kommen sich TL besetzende Atome auf ca. $\frac{\sqrt{3}a_W}{3}$ nahe, zu nahe um beide TL mit Pd-Atomen besetzen zu können.

In Pd_5Te_2 sind die Te-Atome nach dem Motiv einer hexagonal-kubisch dichtesten Packung angeordnet. Die Stapelfolge der Te-Schichten ist damit BACA. Alle Oktaederlücken und die Tetraederlücken des kubischen Anteils sind vollständig mit Pd-Atomen besetzt. Benachbarte Tetraederlücken in Strukturteilen mit hexagonaler Schichtabfolge (ACA) sind nur zur Hälfte gefüllt. Die Leerstellen verteilen sich dabei wechselnd überhalb und unterhalb der aus Te1-Atomen gebildeten C-Schicht, wie in Abbildung 7.5 auf Seite 80 dargestellt ist. Insgesamt werden pro Elementarzelle 8 Tetraederlücken nicht besetzt.

Durch die kubisch-hexagonale Schichtabfolge der Te-Atome kann Pd_5Te_2 nicht mit der Wolfram-Typ-Struktur gruppentheoretisch verwandt sein. Ausschnitte der Höhe $\frac{c}{2} = \frac{4\sqrt{3}}{3}a_W$ aus Pd_5Te_2 sind angeordnet wie Atome in einer Ordnungsvariante der Wolfram-Typ-Struktur. Aus kubisch gestapelten Schichtpaketen $\text{BAC}|\text{BAC}|\text{BAC}|\dots$, resultiert eine Schichtabfolge $\text{BAC}|\text{CAB}|\text{BAC}|\dots$, wenn die Stapelfolge jedes zweiten Schichtpakets zu CAB gespiegelt wird. Daraus läßt sich durch Kondensation der Schichten, die Schichtpakete begrenzen, die Stapelabfolge der Te-Atome in Pd_5Te_2 erzeugen. Die kondensierten Schichten verlaufen in der ab -Ebene in der Höhe von $z \approx 0.25$ und $z \approx 0.75$. Sie enthalten Te1-Atome, die zu einem annähernd regelmäßigen 3^6 -Netz angeordnet sind. Die

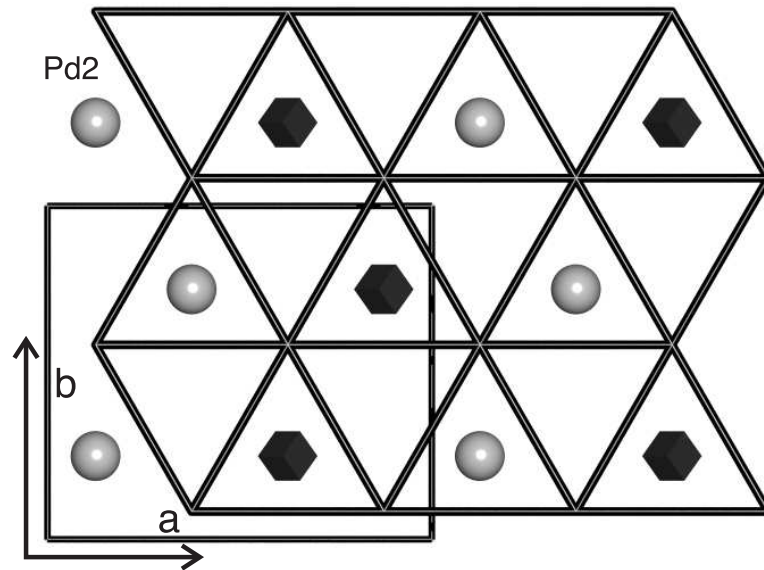


Abbildung 7.5: Anordnung der Leerstellen in Pd_5Te_2 . Graue Würfel kennzeichnen die Lage der Leerstellen in der Höhe $z = 0.1875$. Das schwarze Dreiecksnetz stellt die aus Te1-Atomen aufgebaute C-Schicht der ACA-Anordnung in Höhe $z = 0.25$ dar. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden zur Erstellung dieses Bildes idealisierte Lageparameter verwendet, die in Tabelle 7.4 auf Seite 78 angegeben sind. Oberhalb der Te1-Schicht, in der Höhe $z = 0.3125$, liegen jeweils über den Leerstellen Pd2-Atome, über den Pd2-Atomen Leerstellen, diese sind in der Abbildung nicht gezeigt.

Dreiecksflächen dieses Netzes bilden die Begrenzungsflächen von trigonalen Pyramiden und von gestumpften Würfelfragmenten. Die in Abbildung 7.6 auf Seite 81 dargestellten Würfelfragmente haben sieben Ecken und sieben Flächen. Durch die Anordnung der Te-Atome mit der Stapelfolge ACA sind an der Te1-Schicht Pyramiden mit Pyramiden und Würfelfrümpfe mit Würfelfrümpfen verknüpft, wie in Abbildung 7.7 gezeigt. Wie in den beiden Palladiumtelluriden Pd_8Te_3 und $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ meiden sich die Te-Atome durch Anordnung nach dem Motiv einer dichtesten Packung maximal selbst.

Die Basisvektoren der orthorhombischen Zelle von Pd_5Te_2 gehen aus denen der Wolfram-Typ-Struktur mit der Matrix \mathbf{P}_3 hervor:

$$(\mathbf{a}_o, \mathbf{b}_o, \mathbf{c}_o) = (\mathbf{a}_W, \mathbf{b}_W, \mathbf{c}_W) \mathbf{P}_3; \mathbf{P}_3 = \begin{pmatrix} 2 & 1 & \frac{8}{3} \\ \bar{2} & 1 & \frac{8}{3} \\ 0 & \bar{2} & \frac{8}{3} \end{pmatrix} \quad (7.1)$$

Es ist nicht möglich, die Struktur von Pd_5Te_2 mit der Wolfram-Typ-Struktur gruppentheoretisch in Beziehung zu setzen. Es kann aber eine Vorschrift angegeben werden, mit

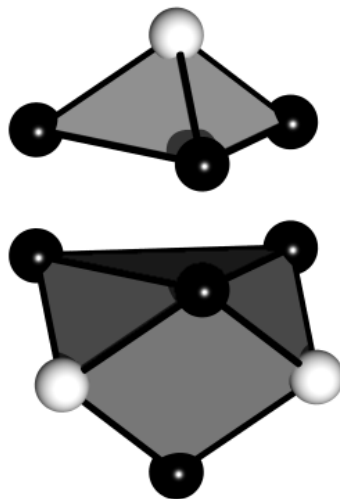


Abbildung 7.6: Zwei durch Zerschneiden eines Würfels erzeugte Polyeder: Eine trigonale Pyramide und ein Würfelfragment mit sieben Ecken und sieben Begrenzungsflächen: ein gleichseitiges Dreieck, drei rechtwinklige, gleichschenklige Dreiecke und drei Quadrate.

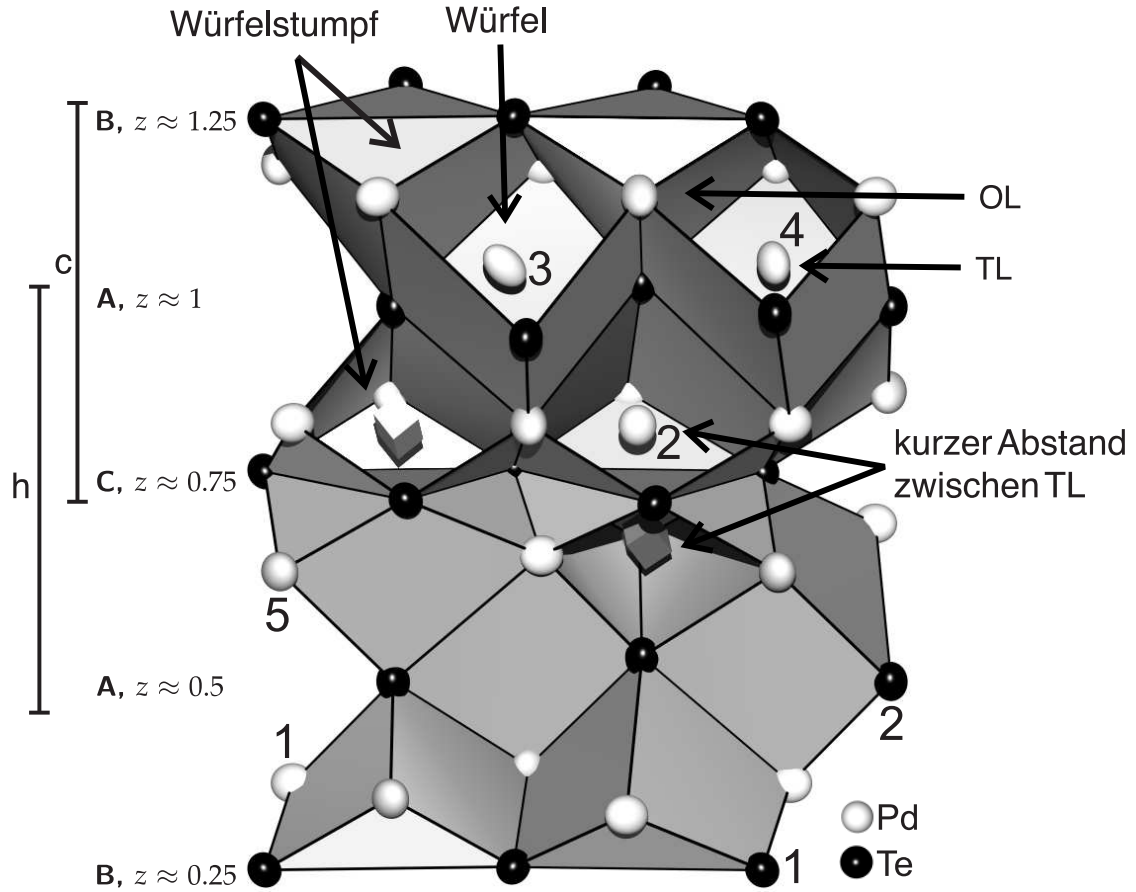


Abbildung 7.7: Ausschnitt aus der Struktur von Pd_5Te_2 . Links ist die Stapelfolge der Te-Atom-schichten angegeben. Die Balken kennzeichnen den hexagonal gestapelten Teil (h), bzw. den kubisch gestapelten Teil (c). Zusätzlich dazu ist die ungefähre z-Koordinate der Te-Atome angegeben. Rechts sind exemplarisch die besetzten Tetraederlücken und Oktaederlücken der nach dem Motiv einer dichtesten Kugelpackung angeordneten Te-Atom-anordnung angezeigt. Der kurze Abstand zwischen zwei Zentren der TL, der im hexagonalen Teil der Te-Stapelung auftritt ist angezeigt. Der Aufbau aus zwei zueinander inversen, $\frac{c}{2}$ großen, vom der W-Typ-Struktur abgeleiteten Blöcken ist erkennbar, wenn auch deutliche Verzerrung vorhanden ist. Die gezeigten Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 95%. Die Zahlen markieren Atome unterschiedlicher kristallographischer Lagen.

der aus den Atomkoordinaten der Wolfram-Typ-Struktur die Ideallagen der Atome in Pd_5Te_2 bestimmt werden können:

$$\begin{aligned}
 (x_{\text{Pd}_5\text{Te}_2}, y_{\text{Pd}_5\text{Te}_2}, z_{\text{Pd}_5\text{Te}_2}) &= \begin{cases} \mathbf{A} + (x_W, y_W, z_W) \mathbf{P}_3^{-1} & \text{wenn } -0.25 \leq z_{\text{Pd}_5\text{Te}_2} \leq 0.25 \\ \mathbf{B} + (x_W, y_W, z_W) \mathbf{P}_4 & \text{wenn } 0.25 \leq z_{\text{Pd}_5\text{Te}_2} \leq 0.75 \end{cases} \\
 \mathbf{A} &= \left(\frac{5}{8}, \frac{1}{4}, 0 \right); \\
 \mathbf{B} &= \left(\frac{5}{8}, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} \right); \\
 \mathbf{P}_3^{-1} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{4} & -\frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{6} & \frac{1}{6} & -\frac{1}{3} \\ \frac{1}{8} & \frac{1}{8} & \frac{1}{8} \end{pmatrix}; \\
 \mathbf{P}_4 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{4} & \frac{1}{4} & 0 \\ \frac{1}{6} & \frac{1}{6} & -\frac{1}{3} \\ -\frac{1}{8} & -\frac{1}{8} & -\frac{1}{8} \end{pmatrix}
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Die damit errechneten Ideallageparameter werden in Tabelle 7.4 auf Seite 78 mit den Lageparametern von Pd₅Te₂ verglichen.

Die deutlichsten Verschiebungen weg von den Idealpositionen sind für Pd5 und Pd1 zu finden, diese Atome sind der Leerstelle direkt benachbart. Lässt man die zusätzliche Verückung der Atome durch die Verzerrung des Gitters außer acht, so beträgt die Differenz zwischen Ideal- und Realposition für die Atome Pd2, Pd3, Pd4 nicht mehr als 36 pm.

Die Verzerrung der Zelle kann an den Gitterparametern von $a = 909.84(18)$ pm, $b = 762.64(15)$ pm und $c = 1388.4(3)$ pm, die ein Zellvolumen von $0.9633(4)$ nm³ aufspannen, durch Vergleich mit den Idealwerten abgelesen werden. Aus dem Volumen kann ein $a_W = 311.07$ pm berechnet werden. a beträgt dann das 1.03-fache, b das 1.00-fache und c das 0.94-fache der Gitterparameter, die man aus einer volumengleichen idealisierten Zelle herleitet. Es tritt also eine leichte Kontraktion der Zelle in c -Richtung auf.

Pd_5Te_2
Pbca(61)
 \downarrow
 $\mathbf{b, c, a}$
 \downarrow
 t_2
 \downarrow
 Pd_9Te_4
P2₁/c(14)

8f	8f	8f	8f	8f	8f	8f
Te1	Te2	Pd1	Pd2	Pd3	Pd4	Pd5
0.35776(12)	0.11667(12)	0.41422(16)	0.10774(16)	0.34095(17)	0.38090(17)	0.11128(18)
0.06764(9)	0.25101(8)	0.36797(11)	0.24455(11)	0.06732(11)	0.10201(12)	0.00810(14)
0.25205(8)	0.48340(8)	0.16185(11)	0.17549(11)	0.05279(11)	0.44636(12)	0.34820(13)

$y, z, x; y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z, -x$

4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e	4e
0.0676	0.5676	0.2510	0.7510	0.8680	0.3680	0.2445	0.7445	0.0673	0.5673	0.1020	0.6020	0.0081	0.5081
0.2520	0.2480	0.4834	0.0166	0.3382	0.1618	0.1755	0.3245	0.0528	0.4472	0.4463	0.0537	0.3482	0.1518
0.3577	0.6423	0.1167	0.8833	0.5858	0.4142	0.1077	0.8923	0.3409	0.6591	0.3809	0.6191	0.1113	0.8887
Te3	Te4	Te2	Te1	Pd5	Pd7	Pd1	Pd2	Pd3	Pd9	Pd4	□	Pd6	Pd8

Abbildung 7.8: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen Pd₅Te₂ und Pd₉Te₄ dargestellt als Bärnighausen-Stammbaum. Die für Pd₉Te₄ angegebenen Atomkoordinaten sind Idealkoordinaten, die sich von den Koordinaten der Realstruktur unterscheiden, siehe Tabelle 7.5.

Die Ähnlichkeit der beiden Verbindungen Pd₉Te₄ und Pd₅Te₂ lässt sich anhand eines Gruppe-Untergruppe Stammbaums analysieren, siehe Abbildung 7.8. Die Struktur von Pd₉Te₄ kann aus der von Pd₅Te₂ abgeleitet werden, indem man die Symmetrie von orthorhombisch nach monoklin erniedrigt. Dabei spaltet sich jede Lage in Pd₅Te₂ in zwei in Pd₉Te₄ auf. Eine dieser Lagen ist in Pd₉Te₄ nicht besetzt. Dadurch ergibt sich der geringere Palladiumgehalt von Pd₉Te₄ im Vergleich zu Pd₅Te₂. Die Verzerrung der Struktur im Vergleich zu Pd₅Te₂ ist für die Atome Pd1, Pd6, Pd7 erheblich, für diese beträgt die Differenz zwischen Ideal- und Realposition mehr als 100 pm. Die Lageparameter von Pd₉Te₄ sind in Tabelle 7.5 angegeben.

Tabelle 7.5: Vergleich der Lageparameter von Pd₉Te₄ [23] mit den aus Pd₅Te₂ abgeleiteten Idealkoordinaten. Schubert und Matković [23] geben als Gitterparameter für Pd₉Te₄ an: $a = 745.8$ pm, $b = 1393.8$ pm, $c = 883.9$ pm und $\beta = 91.97^\circ$. Aus Pd₅Te₂ abgeleitete idealisierte Gitterparameter sind: $a = 762.6$ pm, $b = 1388.4$ pm, $c = 909.8$ pm $\beta = 90.00^\circ$.

Atom	x	y	z	x_{Ideal}	y_{Ideal}	z_{Ideal}
Pd1	0.20540	0.32300	0.10560	0.24450	0.17550	0.10770
Pd2	0.27460	0.69570	0.17210	0.25550	0.67550	0.10770
Pd3	0.03730	0.06230	0.38450	0.06730	0.05280	0.34090
Pd4	0.11210	0.45220	0.36140	0.10200	0.44630	0.38090
Pd5	0.02720	0.65350	0.39560	0.13200	0.66180	0.41420
Pd6	0.16970	0.86130	0.36090	0.99190	0.84820	0.38870
Pd7	0.34550	0.16960	0.30020	0.36800	0.16180	0.41420
Pd8	0.49890	0.36880	0.30880	0.50810	0.34820	0.38870
Pd9	0.41620	0.56460	0.39110	0.43270	0.55370	0.34090
Te1	0.24500	0.00360	0.14590	0.24900	0.98340	0.11670
Te2	0.30120	0.50660	0.10730	0.25100	0.48340	0.11670
Te3	0.04950	0.26420	0.35810	0.06760	0.25200	0.35770
Te4	0.46300	0.75160	0.43180	0.43240	0.75200	0.35770

7.5 Merkmale der Elektronenstruktur und interatomare Abstände

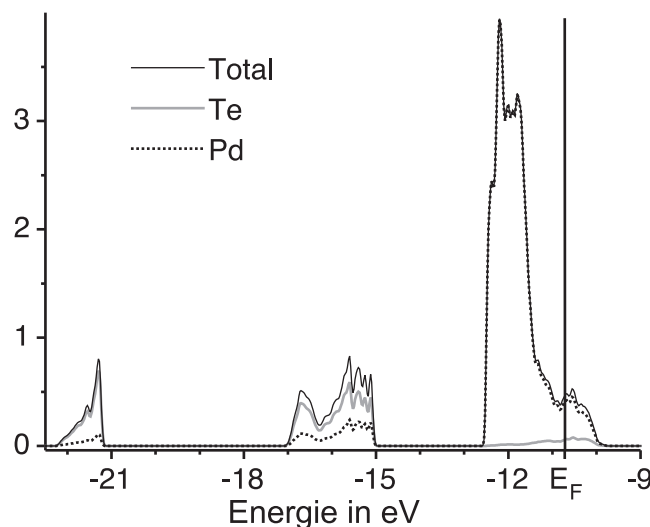


Abbildung 7.9: Zustandsdichte von Pd₅Te₂

Die Verwandtschaft der Struktur zur Wolfram-Typ-Struktur lässt sich an den in Tabelle 7.6 aufgelisteten interatomaren Abständen nicht mehr erkennen. Eine vollständige 8+6 Koordination wäre nur für die Atome Te₂, Pd₃ und Pd₄ zu erwarten, da diese in der Mitte der kubisch innenzentrierten Schichtpakete aufzufinden sind — in Würfeln. In der Umgebung dieser Atome ist die Verzerrung aber zu groß, um eine Koordination zu erkennen, die der eines Atomes der Wolfram-Typ-Struktur entspräche.

Wendet man, wie bei den anderen Palladiumtelluriden, zur Ermittlung der Koordinationszahl ein Kriterium von $a_W + 10\% = 342.2$ pm an, ergeben sich folgende Koordinationszahlen: Te₁ (10), Te₂ (9), Pd₁ (13), Pd₂ (12), Pd₃ (13), Pd₄ (12), Pd₅ (11).

Kein Pd-Pd-Abstand ist kürzer als 280.9(2) pm (Pd₁-Pd₅). Es gibt 13 verschiedene Pd-Te-Abstände, die kürzer als dieser Wert sind. Ähnlich wie Pd_{20-X}Te₇ und Pd₈Te₃ zeigt Pd₅Te₂ eine Verstärkung der heteronuklearen Bindungswechselwirkung im Vergleich zur idealisierten Struktur. Dies ist aus dem Vergleich der Verteilung der Abstände in der Idealstruktur mit denen der Realstruktur ersichtlich, wie in Abbildung 7.11 auf Seite 87 illustriert ist. Der kürzeste Te-Te Abstand ist 402.5(2) pm, was in etwa dem zweifachen van der Waals-Radius (206 pm) [85] entspricht.

Die Gesamt-Zustandsdichte und die partiellen Atom-Zustandsdichten für Pd₅Te₂ sind in Abbildung 7.9 dargestellt. Sie und die zugehörigen COOPs wurden mit YAeHMOP [63] unter Verwendung der in Tabelle 2.2 auf Seite 12 angegebenen Parameter erzeugt. COOPs wurden bis 360 pm aufsummiert. Die Berechnung erfolgte für 1148 gleichmäßig über die Hälfte der Brillouin-Zone verteilte k-Punkte, die insgesamt 2291 k-Punkten entsprechen.

Tabelle 7.6: Interatomare Abstände (in pm) in Pd₅Te₂, bis 360 pm

1	2	Abst.	COOP	1	2	Abst.	COOP
Te1	Pd5	264.9(2)	0.281	Pd3	Te2	264.02(12)	0.253
	Pd1	266.05(13)	0.267		Te2	264.79(17)	0.262
	Pd2	270.19(12)	0.243		Te1	277.1(2)	0.169
	Pd4	271.9(2)	0.209		Pd4	281.5(2)	0.039
	Pd5	273.2(2)	0.184		Pd1	282.75(16)	0.037
	Pd3	277.1(2)	0.169		Pd5	285.4(2)	0.040
	Pd2	282.94(17)	0.156		Te2	291.69(17)	0.104
	Pd1	283.76(16)	0.146		Pd5	293.1(2)	0.025
	Pd2	285.04(17)	0.144		Pd4	294.53(16)	0.031
	Pd1	316.40(17)	0.042		Pd2	302.98(16)	0.018
Te2	Pd4	260.95(18)	0.280		Pd2	303.8(2)	0.017
	Pd5	263.78(17)	0.259		Pd1	316.13(19)	0.011
	Pd3	264.02(12)	0.253		Pd3	340.3(2)	0.002
	Pd3	264.79(17)	0.262	Pd4	Te2	260.95(18)	0.280
	Pd2	266.84(19)	0.246		Te2	270.83(18)	0.204
	Pd4	270.83(18)	0.204		Te1	271.9(2)	0.209
	Pd4	272.59(11)	0.203		Te2	272.59(11)	0.203
	Pd1	287.32(18)	0.138		Pd3	281.5(2)	0.039
	Pd3	291.69(17)	0.104		Pd2	288.2(2)	0.035
Pd1	Te1	266.05(13)	0.267		Pd5	289.6(2)	0.030
	Pd5	280.9(2)	0.047		Pd3	294.53(16)	0.031
	Pd3	282.75(16)	0.037		Pd1	298.62(19)	0.024
	Te1	283.76(16)	0.146		Pd1	301.6(2)	0.021
	Te2	287.32(18)	0.138		Pd4	305.6(2)	0.014
	Pd2	288.51(12)	0.034		Pd5	338.44(16)	0.001
	Pd2	294.9(2)	0.028	Pd5	Te2	263.78(17)	0.259
	Pd4	298.62(19)	0.024		Te1	264.9(2)	0.281
	Pd2	301.4(2)	0.018		Te1	273.2(2)	0.184
	Pd4	301.6(2)	0.021		Pd1	280.9(2)	0.047
	Pd3	316.13(19)	0.011		Pd2	284.93(18)	0.034
	Te1	316.40(17)	0.042		Pd3	285.4(2)	0.040
	Pd5	328.12(16)	-0.001		Pd4	289.6(2)	0.030
Pd2	Te2	266.84(19)	0.246		Pd3	293.1(2)	0.025
	Te1	270.19(12)	0.243		Pd2	300.0(2)	0.016
	Te1	282.94(17)	0.156		Pd1	328.12(16)	-0.001
	Pd5	284.93(18)	0.034		Pd4	338.44(16)	0.001
	Te1	285.04(17)	0.144				
	Pd4	288.2(2)	0.035				
	Pd1	288.51(12)	0.034				
	Pd1	294.9(2)	0.028				
	Pd5	300.0(2)	0.016				
	Pd1	301.4(2)	0.018				
	Pd3	302.98(16)	0.018				
	Pd3	303.8(2)	0.017				

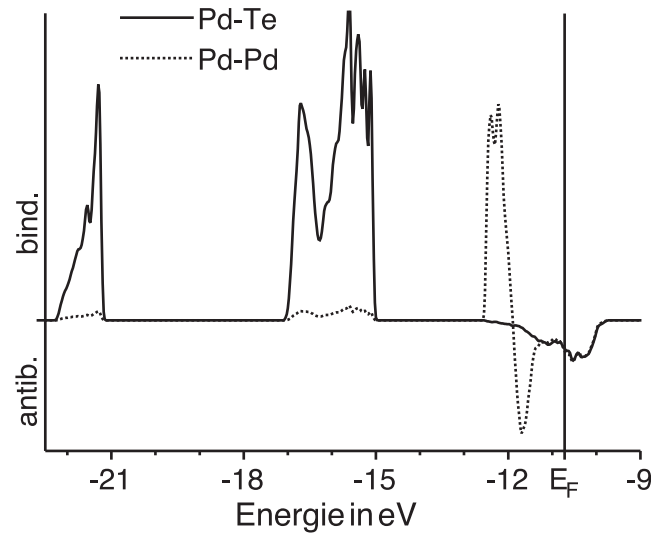


Abbildung 7.10: Kristallorbitalüberlapppopulation von Pd_5Te_2

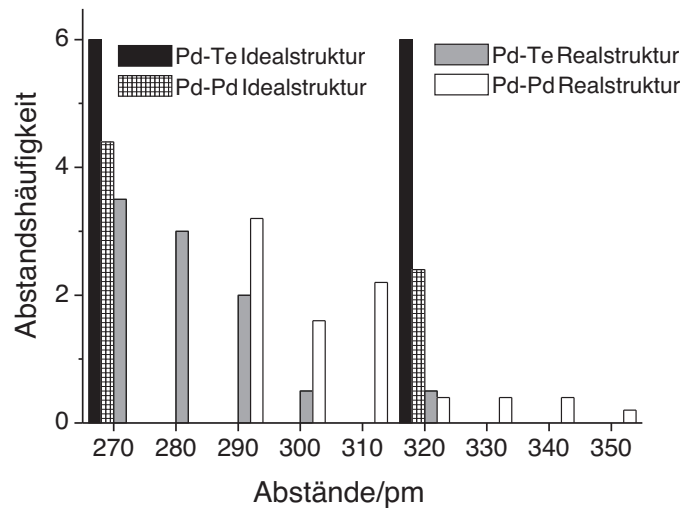


Abbildung 7.11: Verteilung der Abstände in Pd_5Te_2 . Die Anzahl der Abstände je Atom wurde in Kugelschalen mit einer Schalendicke von jeweils 10 pm aufsummiert. Der im Diagramm angegebene Abstandswert gibt dabei den Radius der inneren Kugel der Kugelschale an. Die erste Koordinationssphäre um Te verkleinert sich, die zweite vergrößert sich. Der gegenläufige Effekt ist in der Umgebung der die Pd-Atome zu beobachten.

Die Zustandsdichte von Pd_5Te_2 ähnelt denen von $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ und Pd_8Te_3 . Die niederenergetischen Blöcke sind auch hier aus Te s- bzw. p-Zuständen (< -21 eV bzw. < -15 eV) aufgebaut. Der dritte Block besitzt fast ausschließlich Pd d Charakter, er erstreckt sich von -13 eV bis -10 eV und schneidet mit seiner flacher abfallenden Flanke die Fermi-Kante bei -10.7 eV. Eine Stabilisierung des Tellurids nach dem Hume-Rothery-Mechanismus kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden, da die Fermi-Kante zwar mit einem Pseudominimum der Elektronendichte zusammenfällt, dieses Pseudominimum aber deutlicher ausfallen sollte um die Stabilisierung eindeutig belegbar zu machen [84].

In Abbildung 7.10 sind die Kristallorbitalüberlapppopulationen gezeigt. Die niederenergetischen Blöcke bei < -21 eV bzw. < -15 eV sind deutlich Pd-Te bindend. Der Block aus Pd-Zuständen, der die Fermi-Kante schneidet, ist insgesamt schwach Pd-Pd bindend. Summiert man die COOPs entlang der Bindungsachsen, so haben auch hier die der kurzen heteronuklearen Bindungen die höchsten Beträge, wie aus den in Tabelle 7.6 auf Seite 86 aufgelisteten, summierten COOPs abgelesen werden kann.

7.6 Zusammenfassung

Die Struktur von Pd₅Te₂ wurde in der Raumgruppe *Pbca* mit den Gitterparametern $a = 744.4(1)$ pm, $b = 1391.8(2)$ pm, $c = 887.3(2)$ pm beschrieben. Die Kristallstrukturanalyse zeigte, daß das Tellurid mit 56 Atomen in der Elementarzelle, die sich auf 7 kristallographisch unabhängige Lagen verteilen, kristallisiert. Die Te-Atome ordnen sich nach dem Motiv einer kubisch-hexagonal dichtesten Kugelpackung. Dadurch kommen sich Zentren von Tetraederlücken nahe. Deshalb bleiben $\frac{1}{4}$ der TL unbesetzt. Insgesamt enthält Pd₅Te₂ 8 Leerstellen pro Elementarzelle. Die Phase läßt sich in $\frac{2\sqrt{3}}{3}a_W$ dicke Strukturblöcke aufteilen, die Ausschnitte aus einer Ausordnungsvariante der Wolfram-Typ-Struktur darstellen. Diese sind jeweils gespiegelt übereinander in *c*-Richtung angeordnet. Die Ausordnung und Verzerrung der Struktur wird als Resultat der Maximierung der heteronuklearen Bindungswechselwirkungen gedeutet. Beleg dafür liefern verkürzte Pd-Te Abstände und heteronukleare COOPs, die signifikant zur Stabilität der Verbindung beitragen.

8 Pd₄Br₄Te₃

8.1 Einleitung

Durch Solvothermalsynthese konnten bei niedrigen Temperaturen ternäre Platinmetall-Chalkogen-Halogen-Verbindungen erzeugt werden [86–96]. Halogenreiche Verbindungen wie PdBr₂(TeBr₂)₂ [86] oder PtCl₄(SeCl₄)₂ [87] enthalten neutrale Chalkogendi- oder tetrahalide, die an die Metallatome koordinieren. Phasen, die weniger Halogen enthalten, wie Pd₈Cl₈(S₂)₄ [88], Pd₆Cl₆(S₂)₃ [89] oder Pd₄I₆Se₂ [90] enthalten meist hantelförmige Dichalkogenidionen. PdTeI zeigt interessanterweise metallische Leitfähigkeit und soll Pd im Oxidationszustand (+III) enthalten [90, 94]. Diese Oxidationsstufe ist bei binären Platin- und Palladiumhalogeniden oder -chalkogeniden unbekannt, PtX₃ (X = Cl, Br, I) sind gemischtvalente (+II/+IV) Halogenide [97–101]. Die Präparation der Chalkogenidhalogenide beschränkte sich bisher auf die Solvothermalsynthese in Halogenen [95], Chalkogenhalogeniden [87] oder wässrigen Lösungen von Halogensäuren [94]. Es ist aber — obwohl Thiele et. al. in [91] über erfolglose Versuche berichteten — möglich, Zugang zu bisher unbekannten Palladiumchalkogenidbromiden über Festphasensynthese zu erhalten. Über wesentliche Aspekte der Titelverbindung informieren [102, 103].

8.2 Darstellung und Charakterisierung

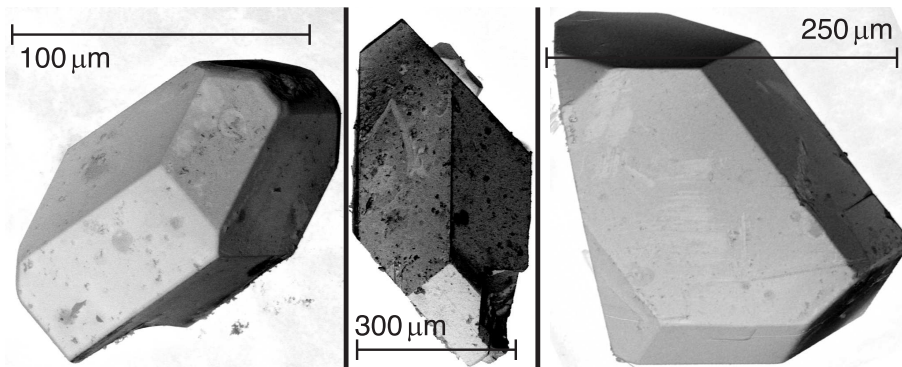


Abbildung 8.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen dreier Kristalle von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$

$\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ließ sich aus Pd, Te und PdBr_2 in Ar-Unterdruckatmosphäre in Quarzglasampullen bei 700 K innerhalb von 3 Tagen in Mengen von 300-500 mg darstellen. Bei gleichen Reaktionsbedingungen wurde es auch aus Gemischen von PdTe, PdTe_2 und PdBr_2 hergestellt. Bis zu 8 mm^3 große, schwarze, silberglänzende Kristalle wurden so erhalten. Abbildung 8.1 zeigt Kristalle, die einen für diese Verbindung typischen Habitus ausbilden. Durch Anlegen eines Temperaturgradienten (ΔT 30 K) über der Ampulle ließ sich die Verbindung nicht transportieren. Gemische der Telluride und Palladiumbromid, die nicht die zur Synthese von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ notwendigen Stoffmengen ($\text{PdTe}/\text{PdTe}_2/\text{PdBr}_2$: 1/1/1 bzw. 1/1/4) enthielten, bildeten bei Umsetzung $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ neben nicht umgesetzten Edukten, die sich eindeutig pulverdiffraktometrisch identifizieren liessen. Eine Rietveld-Profilanpassung an ein Pulverdiffraktogramm ohne nachweisbare Fremdsbstanzen ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Daten zur Rietveld-Anpassung sind in Tabelle 8.2 auf Seite 94 aufgelistet.

Auch bei geringfügigen Abweichungen der Startzusammensetzung von der stöchiometrischen Zusammensetzung wird die Bildung pulverdiffraktometrisch detektierbarer Nebenprodukte — PdTe oder PdBr_2 — beobachtet. Die Gitterparameter von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ zeigen auch in Gegenwart der Nebenprodukte keine signifikante Abweichung von den an Einkristallen bestimmten, siehe Tabelle 8.1 und Tabelle 8.3 auf Seite 98. Die Phase $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ weist demnach keine detektierbare Phasenbreite auf.

Tabelle 8.1: Vergleich der Gitterparameter von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ohne röntgenographisch detektierbare Fremdphasen mit denen von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ in Gegenwart von PdBr_2 bzw. $\text{PdTe}/\text{PdTe}_2$.

Fremdphase	a/pm	b/pm	c/pm	α	β	γ
keine	842.0(1)	845.7(1)	865.5(1)	$82.52(1)^\circ$	$73.38(1)^\circ$	$88.80(1)^\circ$
$\text{PdTe}/\text{PdTe}_2$	842.12(8)	844.73(9)	864.99(9)	$82.538(7)^\circ$	$73.332(9)^\circ$	$88.875(6)^\circ$
PdBr_2	842.3(2)	844.8(2)	865.0(3)	$82.53(2)^\circ$	$73.32(3)^\circ$	$88.86(2)^\circ$

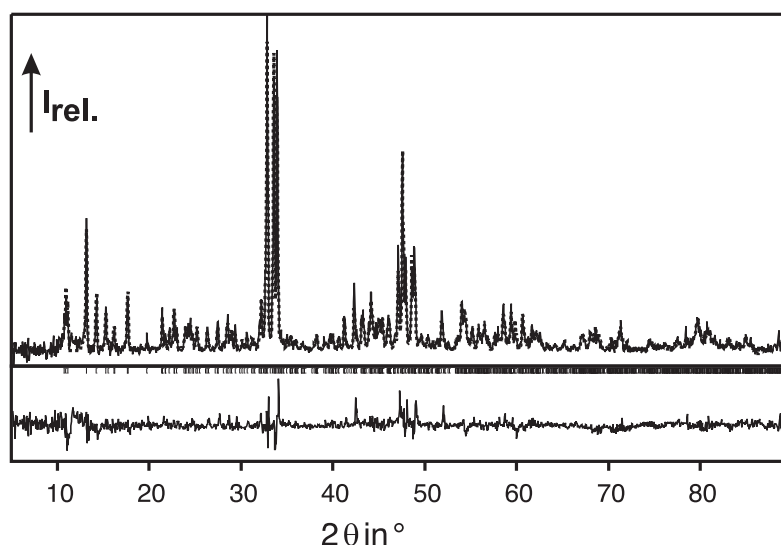


Abbildung 8.2: Rietveld-Profilanpassung an ein Pulverdiffraktogramm einer Probe, die röntgenographisch reines $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ enthält. Die Daten der Anpassung sind in Tabelle 8.2 auf Seite 94 eingetragen.

Standardlose EDX-Untersuchung an $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ergab Stoffmengenanteile von 36(2)% Pd, 35(3)% Br und 28(2)% Te. Die beobachteten Anteile stimmen gut mit den berechneten Werten für eine exakte 4/4/3 Zusammensetzung von 36.4% Pd, 36.4% Br und 27.3% Te überein. Wenn man $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ auf über 800 K aufheizte, zerfiel es zu einem dunkelrötlichbraunen, amorphen Feststoff, der durch Abschrecken bei Raumtemperatur metastabil erhalten wurde. Dieses Produkt zeigte bei Untersuchungen mit EDX keine deutliche Abweichung in der Zusammensetzung von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist stabil an Luft. Es konnte mit verdünnter wässriger KBr-Lösung versetzt werden, ohne daß Zersetzung eintrat. Bei Abwesenheit von PdBr_2 konnte selbst nach mehreren Stunden keine Farbänderung der Lösung bemerkt werden, die auf die Bildung von $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ hindeuten würde. Von verdünnter Salpetersäure wurde $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ angegriffen, es zeigte sich nach kurzer Zeit eine deutliche Verfärbung der Lösung ins Rötlichbraune.

Tabelle 8.2: Daten der Rietveld-Anpassung eines Pulverdiffraktogramms von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Das Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 8.2 auf Seite 93 gezeigt.

Messbereich/ 2θ	5–90°
Zeit pro Schritt/s \ Schrittweite	8 / 0.05°
Röntgenstrahlung	Cu- $K\alpha$
Zahl der Variablen	18
Anzahl Variablen Hintergrundanpassung	3
Nullpunktverschiebung	0.189(3)
Profilanpassung	Pseudo-Voigt
Temperatur/K	293(2)
a/pm	842.0(1)
b/pm	845.7(1)
c/pm	865.5(1)
α	82.52(1)°
β	73.38(1)°
γ	88.80(1)°
Reflexformkoeffizienten FWHM	
U	0.17(3)
V	–0.13(2)
W	0.036(3)
Asymmetrieparameter	1.2(1)
Reflexform	
Parameter 1	1
Parameter 2	–0.018(3)
Parameter 3	0.00025(5)
R (erwartet)	0.09378
R (Profil)	0.11461
R (Profil, gewichtet)	0.15561
R (Bragg)	0.06826

8.3 Physikalische Eigenschaften

8.3.1 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

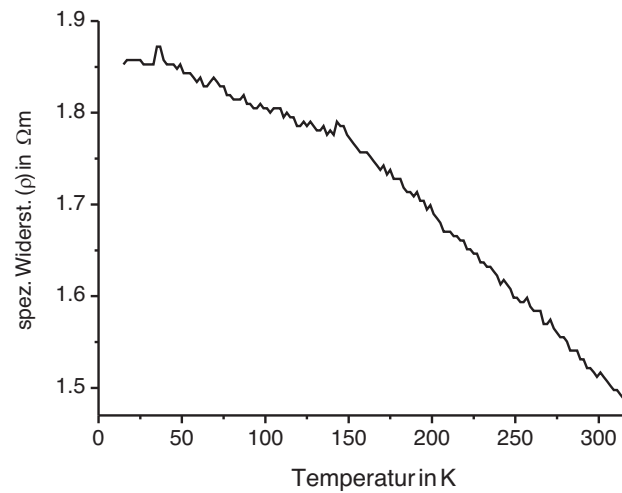


Abbildung 8.3: Verlauf des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur für $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Die Werte des Aufheiz- und Abkühlzyklus wurden gemittelt.

Abbildung 8.3 zeigt den Verlauf des Widerstandes mit der Temperatur einer Probe von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Die Messung wurde an einem Pressling der Größe $0.18 \times 0.2 \times 12$ mm nach Anbringen von vier Silberdrähten ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) mittels Silberleitack bei einer konstanten Stromstärke von 0.1 mA durchgeführt. Die Spannung wurde im Temperaturbereich von 15 bis 315 K in Schritten von 2 K gemessen. Der geringe Strom ist notwendig, um die Spannung innerhalb des mit dem verwendeten Spannungsmessgerät messbaren Bereichs zu halten, führt aber zu deutlich verrauschten Messdaten. Vom Wert des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur ($\approx 1.5 \Omega\text{m}$) und vom generellen Verlauf der Widerstands-Temperatur-Kurve her ist $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ein Halbleiter. Der für Halbleiter typische exponentielle Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur, der einem thermisch aktivierten Prozess entspräche, zeigt sich hier nicht.

8.3.2 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität

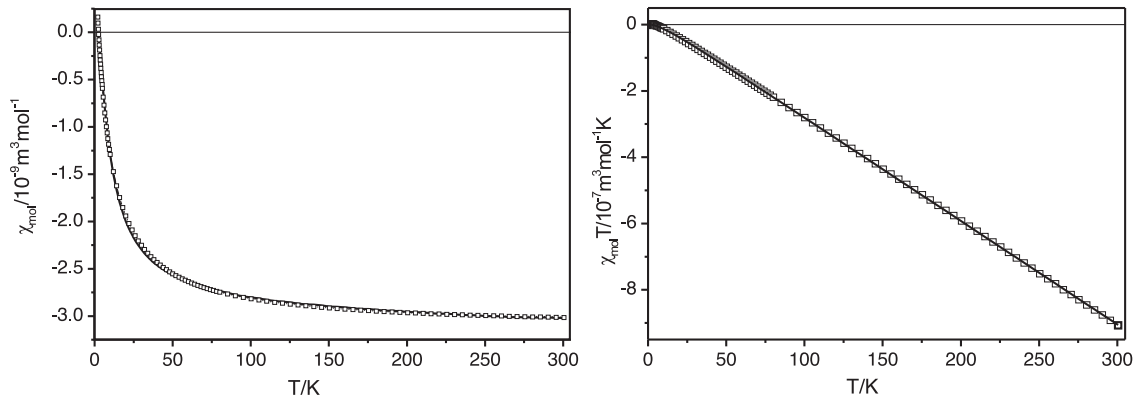


Abbildung 8.4: Verlauf der molaren Suszeptibilität von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur, links: Molsuszeptibilität vs. T , Linie: Messung beim Aufheizen, Punkte: Messung beim Abkühlen, rechts: $\chi_{\text{mol}}T$ vs. T .

Die Suszeptibilität einer röntgenographisch reinen Probe der Masse 280.86 mg wurde im Temperaturbereich von 2 bis 300 K bei einer Feldstärke von ein bis drei Tesla aufgezeichnet, wie in Abbildung 8.4 dargestellt ist. Anhand einer weiteren Probe mit der Masse 96.07 mg wurden die Messdaten überprüft. Die Messdaten wurden um den diamagnetische Beitrag des Probenhalters aus Gelatine korrigiert. Bei der Anpassung wurde sowohl ein temperaturunabhängiger dia- und paramagnetischer Term als auch ein temperaturabhängiger Curie-Weiss-Term berücksichtigt. Das effektive Moment μ_{eff} wurde aus dem Curie-Weiss-Term der Anpassung der Messdaten der bei drei Tesla gemessenen massereicheren Probe bestimmt und beträgt $0.145(1) \mu_B$ pro Formeleinheit. Der diamagnetische Anteil kompensiert den paramagnetischen Anteil außer für sehr niedrige Temperaturen deutlich. Der durch Anpassung erhaltene Wert von $-3.128(3) \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ korreliert gut mit dem aus Pascal-Konstanten für Pd(+II), Br(-I), Te(-II) errechneten von $-4.4 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [104]. Das detektierte magnetische Verhalten deutet nicht auf am Palladium lokalisierte magnetische Momente hin, schließt also das Auftreten von paramagnetischem, trivalentem Palladium in der Verbindung aus.

8.4 Strukturbestimmung

Ein Kristall geeigneter Größe wurde ausgewählt und dessen Reflexintensitäten mittels eines Flächendetektor-Diffraktometers vermessen. Die Reflexintensitäten wurden von 3.48 bis $31.79^\circ\theta$ vermessen. Eine Absorptionskorrektur wurde unter Vorgabe der groben, mittels CCD-Kamera und FACEIT [55] bestimmten Gestalt des Kristalls und Optimierung der Kristallgestalt mittels X-SHAPE [57] in JANA-2000 [75] durchgeführt. Ein R_{int} -Wert von 0.0469 wurde erreicht. Die Strukturlösung erfolgt mit Direkten Methoden in SHELXL-97 [58]. Die Verfeinerung erfolgte mit JANA-2000 [53]. Nach der vollständigen Verfeinerung von 101 Variablen einschließlich anisotroper Auslenkungsparameter für alle Atomlagen konvergierte der Gütewert $R(\text{alle})$ bei 0.0265 . Weitere Daten zur Strukturbestimmung gibt Tabelle 8.3 auf Seite 98 wieder.

Tabelle 8.3: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von Pd₄Br₄Te₃.

<i>Kristallographische Daten</i>	
Pearson-Symbol	<i>a</i> P22
Raumgruppentyp	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2
<i>a</i> /pm	842.49(14)
<i>b</i> /pm	845.0(2)
<i>c</i> /pm	864.8(2)
α	82.55(2)°
β	73.361(18)°
γ	88.798(18)°
<i>V</i> /10 ⁶ pm ³	584.8(2)
Molmasse/gmol ⁻¹	1128.1
$\rho_{\text{röntg.}}$ /gcm ⁻³	6.404
μ /mm ⁻¹	27.0
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße/mm ³	0.13×0.15×0.17
Diffraktometer	STOE IPDS
Strahlung/ Monochromator	Mo-K α / Graphit
Temperatur/K	293±5
θ_{min} / θ_{max}	3.4° / 32.8°
vermessene Reflexe	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der Reflexe	12726
<i>Datenreduktion</i>	
Absorptionskorrektur	numerisch/X-SHAPE [57]
min. / max. Transmission	0.021 / 0.104
unabhängige Reflexe	3894
Reflexe $I_0 > 3\sigma(I_0)$	3086
R_{int}	0.0469
Verwendete Programme	JANA-2000 [53], X-SHAPE [57]
<i>Verfeinerung</i>	
Anzahl der Variablen	101
$R(I_0 > 3\sigma(I_0))$	0.0265
$R(\text{alle})$	0.0369
$wR(\text{alle})$	0.0238
goodness of fit	4.22
Extinktionskoeffizient	1980(53)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$	1.67, -1.32
Programm	JANA-2000 [53]

8.5 Kristallstruktur

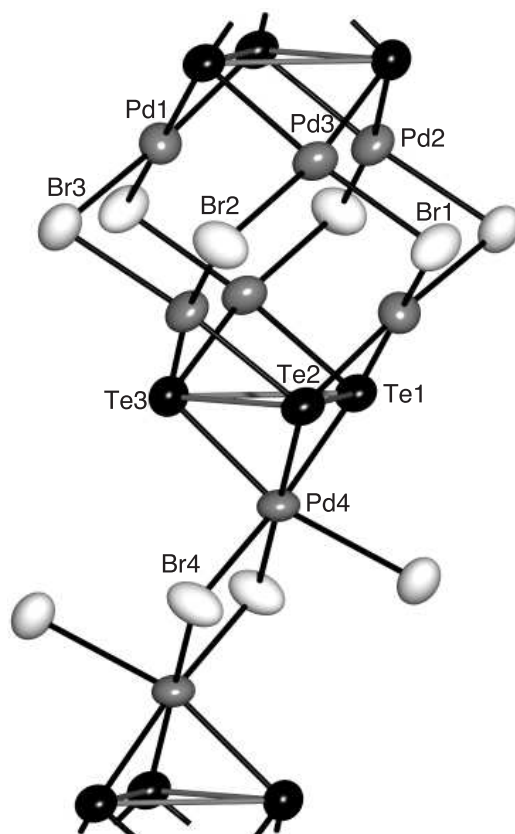


Abbildung 8.5: Teil eines Stranges aus pseudo-kuboktaedrischen Baueinheiten und diese verknüpfenden Oktaederpaaren. Die gezeigten thermischen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90%.

$\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 11 kristallographisch unabhängigen Atomen und 22 Atomen pro Elementarzelle. Wie Abbildung 8.5 veranschaulicht, sind die Palladiumatome Pd1, Pd2 und Pd3 von je zwei Brom- und zwei Telluratomen cis-planarquadratisch umgeben. Die planarquadratischen PdBr_2Te_2 -Baugruppen sind über gemeinsame Ecken zu $[(\text{PdBr}_2\text{Te}_2)_6]$ -Einheiten verknüpft. Die pseudo-kuboktaedrischen Gruppen enthalten Br- und Te-Atome auf ihren Eckpunkten und Palladiumatome in der Nähe der Mittelpunkte der sechs Vierecksflächen. Ähnliche pseudo-kuboktaedrische Anordnungen findet man in Übergangsmetallhalogeniden wie z. B. $(\text{PtCl}_2)_6$ in $\beta\text{-PtCl}_2$ [105] oder dem 12-Elektronen-Cluster Zr_6I_{12} in $\gamma\text{-ZrI}_2$ [106]. Auch ternäre und quaternäre Oxoniobate und -tantalate enthalten topologisch verwandte $\text{M}_6\text{O}_{12}^{n-}$ -Cluster, $1.56 < n < 4.8$ [107–109]. $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ unterscheidet sich von den zuvor erwähnten Verbindungen durch die Anknüpfung der Pseudo-Kuboktaeder an kantenverknüpfte Pseudo-Oktaederpaare über gemeinsame Te_3 -Flächen. Die Pseudo-Oktaederpaare bestehen aus um Pd4 gruppierten Br- und Te-Atomen, wobei die Verknüpfung der Oktaeder untereinander über von Br4 besetzten Kanten erfolgt, wie in Abbildung 8.5 gezeigt ist.

Stränge aus den beiden Einheiten sind untereinander zu Schichten verknüpft über gemeinsame Br3-Atome, die sowohl Pd-Atome der Pseudo-Kuboktaeder (Pd-Br Abstände: 255.81(12) und 257.45(10) pm) als auch der Pseudo-Oktaederpaare (280.73(10) pm) koordinieren. In Abbildung 8.6 ist die Verknüpfung der Stränge dargestellt. Der Zusammenhalt der parallel zu [101] orientierten Schichten erfolgt über schwache polare Wechselwirkungen. Jedes der Pd-Atome der Kuboktaeder wird zusätzlich zu den vier in kurzem Abstand (ca. 250 pm) vorhandenen Nichtmetallatomen von einem weiteren Anion in einem Abstand von ca. 330 pm koordiniert. Dieser Abstand ist der kürzeste zwischen Atomen unterschiedlicher Schichten.

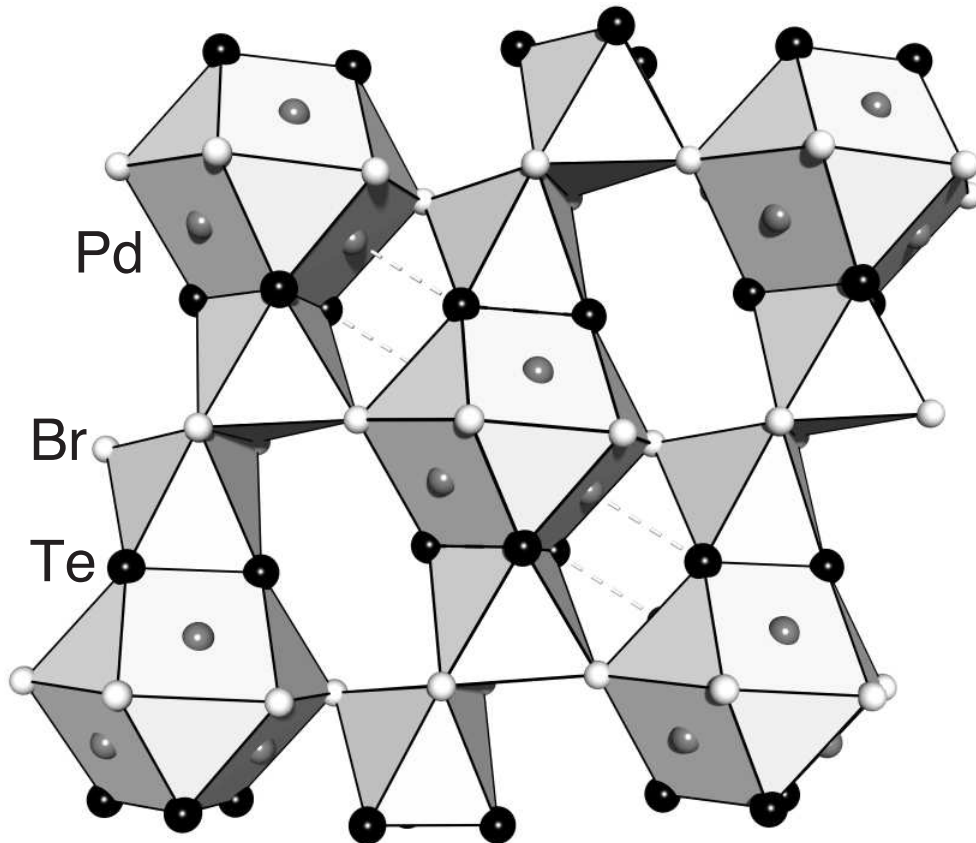


Abbildung 8.6: Parallel zu [101] orientierte Schichten aus verknüpften Strängen von Pseudo-Kuboktaedern und Pseudo-Oktaedern. Verknüpfung der Stränge erfolgt über gemeinsame Br3-Atome. Gestrichelt gezeichnet sind Pd-Te-Abstände, die die Koordination des Pd von 4 auf 4 + 1 erweitern.

Die Anordnung der Nichtmetallatome entspricht dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der $\frac{1}{15}$ der Positionen unbesetzt sind. Die Leerstellen liegen in den Inversionszentren der pseudo-kuboktaedrischen Baueinheiten auf $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Jede der Leerstellen ist von einem aus Bromatomen gebildeten Hexagon innerhalb einer Schicht und von zwei invers zueinander orientierten Te_3 -Dreiecken in der Schicht darüber und darunter umgeben. Die Schichten verlaufen parallel zu $[12\bar{1}]$. Wie in Abbildung 8.7 aufgezeichnet separieren sich innerhalb der Schichten die Atome in Bänder, die aus Te_3 -Dreiecken bzw. aus über Br_2 -Paare verknüpften Br-Hexagonen aufgebaut sind.

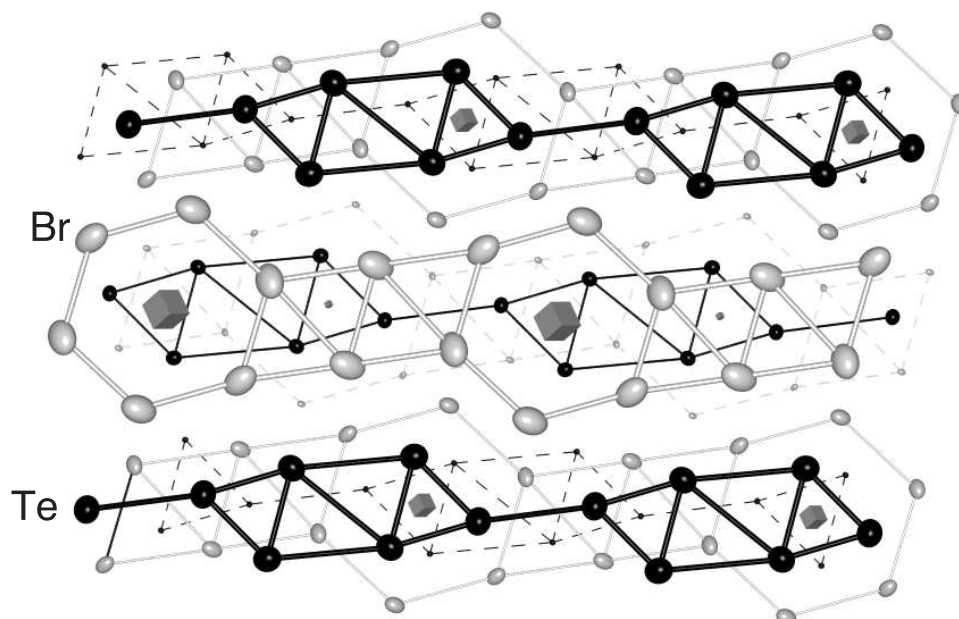


Abbildung 8.7: Kubische Anordnung der Nichtmetallatome, Schichtrichtung parallel zu $[12\bar{1}]$. Graue Würfel kennzeichnen die Lage der Leerstellen in der Anionenpackung, die in Abbildung 8.9 auf Seite 103 mit \square gekennzeichnet werden. Darstellung der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter erfolgt mit 97% Wahrscheinlichkeit in der obersten, 70% Wahrscheinlichkeit in der mittleren und 10% Wahrscheinlichkeit in der untersten Schicht. Verbindungslinien zwischen Atomen heben die von Te und Br gebildeten Muster in den Schichten hervor.

Die Palladiumatome besetzen 8 der 15 Oktaederlücken der Kugelpackung. Die erweiterte Summenformel $\text{Pd}_8\square_7\text{Br}_8\text{Te}_6\square$ gibt diesen Bezug wieder. Dabei symbolisiert \square nicht besetzte Oktaederlücken in der Kugelpackung und \square eine Leerstelle in der Anionenkugelpackung. In einer kubisch dichtesten Kugelpackung sind sechs Oktaederlücken in unmittelbarer Nachbarschaft einer Kugel. Die sechs OL in der Nachbarschaft der Leerstelle sind mit den Atomen Pd1, Pd2, Pd3 besetzt. Dadurch und durch Verzerrungen der Struktur weichen diese Palladiumatome einer für Pd (+II) ungünstigen oktaedrischen Koordination aus. Sie erhalten eine 4+1-Koordination mit je zwei Te-Liganden im Abstand von 251.78(9) bis 253.34(9) pm, zwei Br-Liganden im Abstand von 250.26(13) bis 255.81(12) pm und einem weiteren Anion im Abstand von 329.03(11) bis 333.79(8) pm. Durch Verzerrung der Anionenpackung ergibt sich für die Pd4-Atome eine 5+1 Koordination, wie aus Tabelle 8.5 auf Seite 106 ersichtlich ist.

Die Verwandtschaft der Struktur von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ mit einer kubischen Anionenkugelpackung mit besetzten Oktaederlücken ist gruppentheoretisch nachvollziehbar. Der Prototyp einer kubischen Anionenkugelpackung mit besetzten Oktaederlücken ist die in der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ kristallisierende NaCl-Struktur. Die Orientierungsbeziehung zwischen den Gittervektoren einer hypothetischen, kubischen, NaCl-artigen Zelle und den Gittervektoren der Struktur von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist in Abbildung 8.8 auf Seite 102 gezeigt.

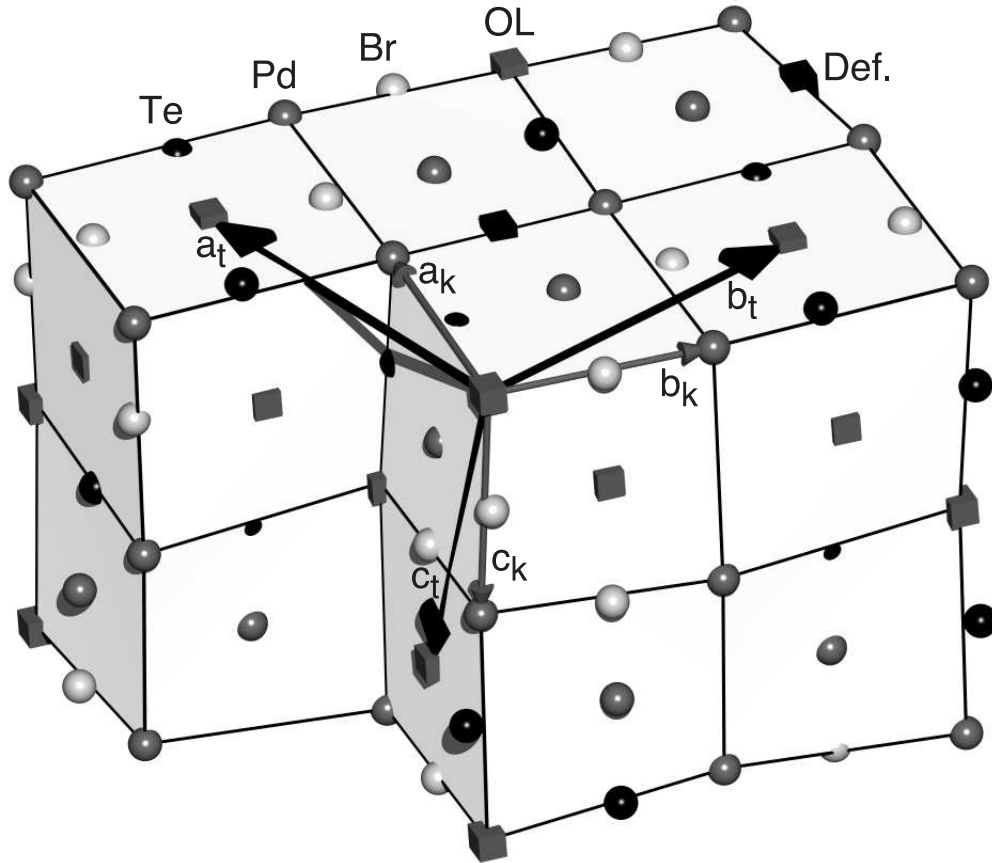


Abbildung 8.8: Symmetriebezug zwischen einer kubisch flächenzentrierten Zelle und der triklinen Zelle von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Der Stammbaum, der Details des Symmetrieabbaus wiedergibt ist in Abbildung 8.9 dargestellt. Die mit OL bezeichneten Leerstellen (graue Würfel) entsprechen Oktaederlücken des Anionengitters, die nicht mit Atomen besetzt sind. — im Stammbaum mit \square bezeichnet. Die schwarzen Würfel geben die Lage der Defekte in der Anionenteilstruktur an — mit \blacksquare bezeichnet im Stammbaum).

Die Basisvektoren der triklinen Zelle lassen sich aus denen der kubischen Zelle über folgende Translationsmatrix \mathbf{P}_5 generieren:

$$\mathbf{a}_t, \mathbf{b}_t, \mathbf{c}_t = \mathbf{a}_k, \mathbf{b}_k, \mathbf{c}_k \times \mathbf{P}_5; \mathbf{P}_5 = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

Der Transaktionsanteil der Gruppe-Untergruppe-Beziehung kann aus der Determinante $|\mathbf{P}_5| = 3.75$ bestimmt werden. Da die Zellvektoren der kubisch flächenzentrierten Zelle primitiv aufgestellt sind, muß dies berücksichtigt werden und die Determinante vervierfacht werden. Die in kubischen Raumgruppen enthaltenen Drehoperationen $4 \parallel a_k$, $3 \parallel [111]$ und $2 \parallel [101]$ verlieren sich beim Symmetrieabbau. Daraus resultiert ein Gewinn von 24 zusätzlichen strukturellen Freiheitsgraden. Damit ergibt sich ein Index für die Gruppe-Untergruppe-Beziehung von $3.75 \times 4 \times 24 = 360$.

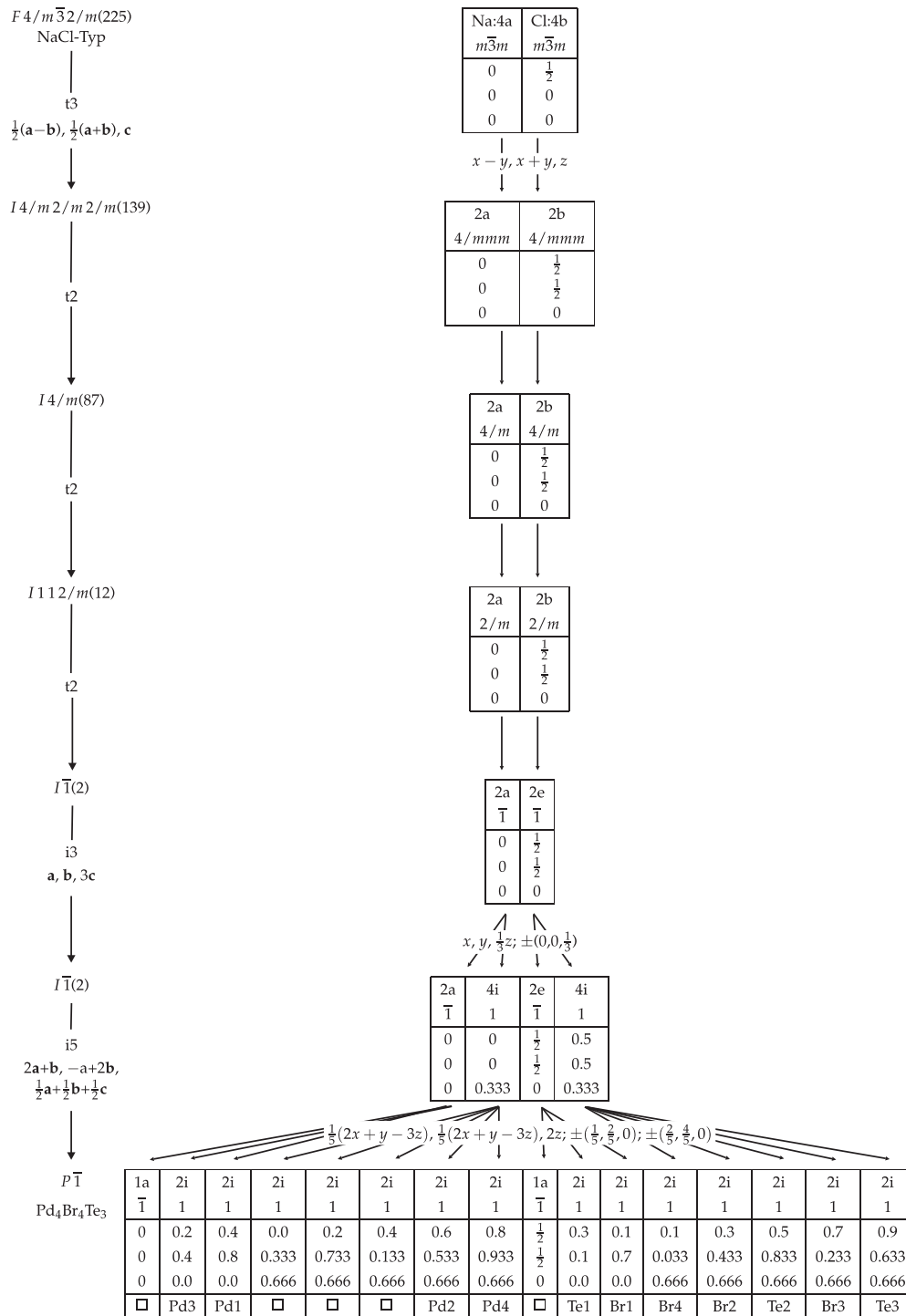


Abbildung 8.9: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen der NaCl-Struktur und der Struktur von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Der Symmetrieabbau erfolgt ausschließlich über translationengleiche und isomorphe Übergänge (t_2 = translationengleicher Übergang vom Index 2, i_5 = isomorpher Übergang vom Index 5). Die Kästen enthalten: Wyckoff-Symbole, Lagesymmetrie und Atomkoordinaten der unverzerrten Struktur. \square symbolisiert eine nicht besetzte Oktaederlücke der kubischen Anionenpackung, \boxtimes Leerstellen im Anionenteilgitter.

Tabelle 8.4: Lageparameter und anisotrope Auslenkungsparameter in pm^2 von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$.

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pd1	0.42138(9)	0.78328(7)	0.01146(9)	181(3)	207(2)	228(3)	-17(2)	-46(3)	-38(2)
Pd2	0.42491(9)	0.48632(7)	0.29834(9)	244(3)	158(2)	250(3)	-22(2)	-83(3)	-42(2)
Pd3	0.21056(9)	0.44712(7)	0.00247(8)	247(3)	169(2)	204(3)	-10(2)	-85(3)	3(2)
Pd4	0.18308(8)	0.07510(7)	0.33812(8)	188(3)	150(2)	190(3)	-45(2)	-36(3)	9(2)
Br1	0.12937(11)	0.73432(9)	0.01169(12)	206(4)	193(3)	417(5)	-3(3)	-117(4)	-36(3)
Br2	0.28231(12)	0.45984(11)	0.69715(11)	262(5)	364(4)	212(4)	-58(4)	-76(4)	-16(3)
Br3	0.33964(13)	0.77871(9)	0.32061(11)	380(6)	184(3)	254(4)	41(3)	-79(4)	-34(3)
Br4	0.11033(12)	0.02564(11)	0.64997(11)	231(5)	379(4)	201(4)	92(3)	-47(4)	-10(3)
Te1	0.27644(7)	0.15345(6)	0.02475(7)	205(3)	162(2)	199(3)	-28.2(19)	-61(2)	-21.0(18)
Te2	0.47788(7)	0.19176(6)	0.29634(7)	194(3)	159(2)	226(3)	-19.2(18)	-72(2)	-10.2(18)
Te3	0.14192(7)	0.38404(6)	0.30721(7)	206(3)	171(2)	212(3)	10.8(19)	-49(2)	-25.5(19)

Der Symmetrieabbau von $Fm\bar{3}m$ nach $P\bar{1}$ ist als Bärnighausen-Stammbaum [65, 66] in Abbildung 8.9 auf Seite 103 dargestellt. Die Grafik zeigt auch die aus den Atompositionen von NaCl erhaltenen idealisierten Atompositionen für $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Der Vergleich dieser mit den realen Atompositionen in Tabelle 8.4 auf Seite 104 liefert eine Abschätzung des Verzerrungsgrades der Struktur. Zusätzliche Verzerrungen ergeben sich durch Abweichung der Metrik des Kristallgitters von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ von aus einer volumengleichen kubischen Zelle mit $a_k = 538.0$ pm berechneten Idealwerten von $a_t = b_t = c_t = 850.7$ pm und Winkeln von $\alpha_t = 84.3^\circ$, $\beta_t = 72.5^\circ$ und $\gamma_t = 90^\circ$. Die entsprechenden Parameter der Realstruktur von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ sind: $a = 842.5(2)$ pm, $b = 845.0(2)$ pm, $c = 864.8(2)$ pm, $\alpha = 82.55(2)^\circ$, $\beta = 73.36(2)^\circ$, $\gamma = 88.80(2)^\circ$.

8.6 Valenzzuordnung

Die Zusammensetzung Pd₄Br₄Te₃ kann nicht durch Zuordnung der gewöhnlichen formalen Valenzstufen Pd (+II), Br (-I) und Te (-II) erklärt werden. Unter der Annahme Br habe die Oxidationsstufe (-I) sind folgende Lösungen dieses Problems möglich: Palladium zeigt eine Abweichung von der Valenzstufe (+II) — durch eine Erhöhung der Oxidationsstufe zweier Pd-Atome auf (+III) oder eines auf (+IV) würde der Elektronneutralität Genüge getragen. Oder Tellur ist nicht komplett reduziert. Auch gemeinsames anomales Verhalten von Pd und Te wäre denkbar.

8.6.1 Vergleich interatomarer Abstände

Informationen über den Valenzzustand der Pd-Atome bzw. der Te-Atome kann man aus den Bindungslängen und der Koordinationssphäre erhalten. So sollten bei gleichbleibender Koordination Bindungsabstände von Pd (+II) gegenüber denen von Pd (+IV) länger sein. Für ein d⁸-Pd (+II) wäre außerdem eine planar-quadratische Koordination zu erwarten für ein d⁶-Pd (+IV) hingegen typischerweise eine oktaedrische. Der Vergleich erfolgt — sofern ermittelbar — mit Daten von Palladiumverbindungen in denen die Valenzzuordnung eindeutig ist und die Pd-Atome in ähnlicher Koordination wie in Pd₄Br₄Te₃ enthalten. Wegen der nahezu gleichen Ionenradien von Pd und Pt bei gleichem Koordinationsverhalten werden auch Pt-Verbindungen zum Vergleich herangezogen. Quasimolekular aufgebaute Palladium/Platin-Verbindungen, die Tellur in negativen Oxidationsstufen enthalten sind bisher nicht bekannt. Deswegen wird nur mit Pd-Te Abständen in Koordinationsverbindungen wie PdBr₂(TeBr₂)₂ verglichen.

Den Atomen Pd1, Pd2, und Pd3 mit ihrer um einen deutlich weiter entfernten fünften Koordinationspartner erweiterten quadratisch-planaren Koordinationssphäre wird ein Valenzzustand von (+II) zugeordnet. Die Pd-Br-Abstände (250.26(13) bis 255.81(12) pm) sind etwas länger als die in PdBr₂ (2 × 242.2 und 2 × 242.8 pm) [49] oder die der Pt(+II)-Atome in PtBr₃ (4 × ≈ 244.3(2) bis 244.7(2), 1 × 294.0(3) pm) [101], aber auch in der tellurhaltigen Verbindung PdBr₂(TeBr₂)₂ sind Pd-Br-Abstände (242.4(10) bis 252.0(7) pm) [86] teilweise aufgeweitet. Die Pd-Te-Abstände (251.78(9) bis 253.34(9) pm) sind mit denen in PdBr₂(TeBr₂)₂ vergleichbar (251.6(6) bis 253.0(6) pm).

Die verzerrt oktaedrische 5+1 Koordinationssphäre von Pd4 läßt sich auf den ersten Blick hervorragend einem Pd (+IV)-Atom zuordnen. Aber die Abstände der Anionen von Pd4 (Pd-Br: 256.81(11), 260.11(12), 280.73(10) pm, Pd-Te: 259.56(8), 260.14(9), 261.56(7) pm) sind signifikant größer als die in vergleichbaren Pd (+IV) bzw. Pt (+IV) -Verbindungen (K₂PdBr₆: 6 × 245.91(6) pm, PtBr₃: 243.7(2) bis 256.3 pm). Auch der Vergleich der mittleren Pt (+II)-Br (244.5 pm) und Pt (+IV)-Br (248.7 pm) Abstände in PtBr₃ untereinander relativ zu den mittleren Pd1-, Pd2-, Pd3-Anion-Abständen hier (253.02 pm) gegenüber den mittleren Pd4-Anion-Abständen (263.2 pm) spricht gegen eine Zuordnung einer Valenz von

Tabelle 8.5: Interatomare Abstände bis 360 pm und integrierte Kristallorbitalüberlappopulationen von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$.

Atom1	Atom2	Abstand	COOP
Pd1	Br1	250.26(13)	0.327
	Te2	253.34(9)	0.407
	Te1	253.42(10)	0.404
	Br3	255.81(12)	0.303
	Pd2	329.81(9)	−0.001
	Te1	333.79(8)	0.028
	Pd3	340.27(10)	−0.005
Pd2	Te2	252.10(8)	0.395
	Br2	252.97(13)	0.319
	Te3	253.02(10)	0.396
	Br3	257.45(10)	0.276
	Br2	329.03(11)	0.017
	Pd3	341.07(9)	−0.004
	Pd3	357.90(12)	−0.004
Pd3	Br1	251.27(10)	0.329
	Te3	251.78(9)	0.410
	Br2	252.26(12)	0.319
	Te1	252.64(8)	0.386
	Br1	331.68(13)	0.006
Pd4	Br4	256.81(11)	0.301
	Te1	259.56(8)	0.336
	Te2	260.14(9)	0.321
	Br4	260.11(12)	0.288
	Te3	261.56(7)	0.302
	Br3	280.73(10)	0.157
Te1	Te3	321.79(8)	0.036
	Te2	331.74(9)	0.009
	Br2	357.13(10)	−0.003
Te2	Te3	325.65(8)	0.058

(+IV) zu Pd4. Pd (+III) mit d^7 -Konfiguration ist auch unwahrscheinlich, da die Verbindung größtenteils diamagnetisches Verhalten zeigt. Wie aus Abbildung 8.7 auf Seite 101 hervorgeht, sind die Br- und Te-Atome nicht äquidistant verteilt, sondern zeigen kürzere und längere Abstände innerhalb einer Schicht. Der Mittelwert von 380.4 pm entspricht in etwa der Summe der van der Waals-Radien von Br und Te (185 und 206 pm) [85]. Die kürzesten Abstände Br-Anion (Br1-Br3: 366.26(16) pm bzw. Te2-Br1: 361.14(10) pm) sind signifikant länger als die kürzesten Te-Te-Abstände. Letztere sind mit 321.79(8), 325.65(8) und 331.74(9) pm signifikant kürzer als der zweifache van der Waals-Radius, wenn auch etwas länger als der zweifache Atomradius (274 pm) [110]. Diese drei Abstände treten an den Kanten einer Dreiecksfläche des Pseudo-Kuboktaeders auf. Zusätzlich sind alle Te-Pd-Te-Winkel innerhalb der Pseudo-Kuboktaeder um etwa 10° kleiner als die idealerweise bei planarquadratischer Pd-Koordination erwarteten 90° . Aufgrund der Ionenradienverhältnisse von Br (-I) und Te (-II) würde der umgekehrte Effekt — eine Aufweitung der

Te-Pd-Te-Winkel — erwartet werden. Demnach gibt es zwischen den Te-Atomen attraktive Wechselwirkungen, die auf eine nicht vollständige Reduktion des Tellurs hindeuten, so daß Elektronendichte für homonukleare Bindungswechselwirkungen zur Verfügung steht. Vergleichbar kurzen Te-Te-Abständen (349.7 und 355.8 pm) in paramagnetischem, d^5 konfiguriertem, Ir (+III) enthaltendem IrTe_2 werden attraktive Wechselwirkungen zugeordnet. In der Iridiumverbindung wird eine Reduktion des Tellurs entsprechend einer Oxidationsstufe für Te von $(-\frac{3}{2})$ angenommen [111]. Ein Oxidationszustand von $(-\frac{4}{3})$ anstatt von (-II) für Te in $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ — dieses entspräche einer zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung auf der Te_3 -Dreiecksfläche — liefert eine Erklärung für die ungewöhnlich kurzen Te-Te-Abstände und bringt außerdem die Zusammensetzung von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ in Einklang mit der Elektronneutralität.

8.6.2 Extended-Hückel-Rechnungen

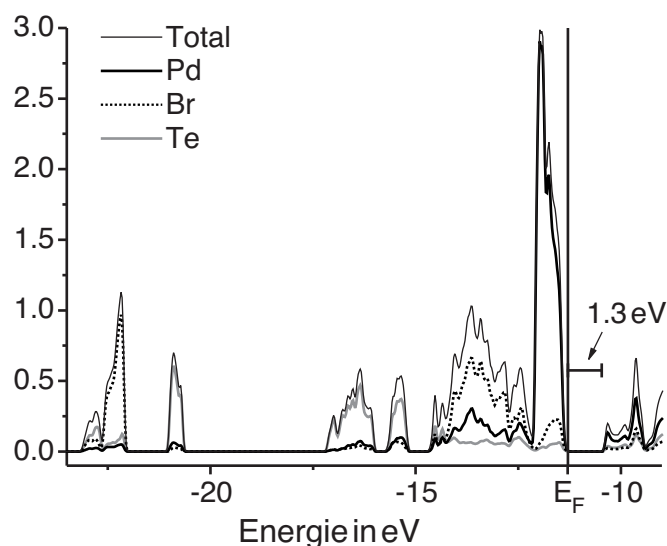


Abbildung 8.10: Zustandsdichte von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$

Um die Hypothese bindender Te-Te-Wechselwirkungen zu prüfen wurden extended-Hückel-Rechnungen unter Verwendung von YAeHMOP [63] mit den in Tabelle 2.2 auf Seite 12 angegebenen Parametern durchgeführt. 4913 gleichmäßig über die Hälfte der Brillouin-Zone verteilte k Punkte wurden verwendet. Abbildung 8.10 zeigt die Gesamtzustandsdichte und die Einzelzustandsdichten von Pd, Te und Br. In Abbildung 8.11 auf Seite 108 sind die Kristallorbitalüberlapppopulationen für Pd-Br, Pd-Te und Te-Te ($d \leq 400$ pm) gezeigt. Weil die Pd-Pd Wechselwirkungen für den Zusammenhalt der Verbindung keinen maßgeblichen Beitrag leisten — wie überprüft wurde — werden diese nicht gezeigt. In Tabelle 8.5 auf Seite 106 sind die integrierten COOPs für $d \leq 400$ pm eingetragen.

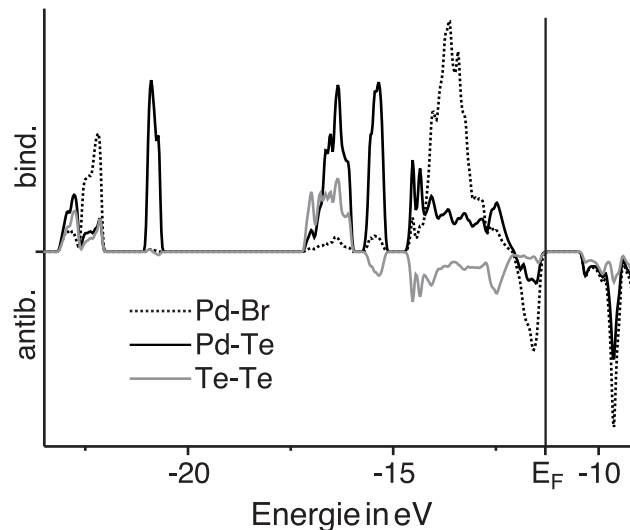


Abbildung 8.11: Kristallorbitalüberlapppopulation von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$

Die Zustandsdichte zeigt drei Charakteristika: Bei einer Energie von -23 bis -20 eV zeigen sich zwei Elektronendichtemaxima, die aus gemischten Pd, Te und Br-Orbitalen hervorgehen. Sie sind der COOP zufolge hauptsächlich bindend hinsichtlich Pd-Br bzw. Pd-Te. Sie entspringen aus dem Überlapp von Br/Te s-Zuständen mit Pd-Zuständen. Die nächsten drei Maxima entstehen durch Überlapp von Pd-Zuständen mit Te/Br p-Zuständen. Das niedrigstenergetischste der drei Maxima zeigt deutliche positive Te-Te-Überlappwechselwirkung, die allerdings durch die folgenden höherenergetischen negativen Beiträge teilweise kompensiert wird. Es bleibt jedoch ein Teil der antibindenden Te-Te-Zustände überhalb der Fermikante unbesetzt, entsprechend einer nur teilweisen Reduktion der Te-Atome. Die Integration der Te-Te-COOPs ist deshalb schwach positiv, wie aus den in Tabelle 8.5 auf Seite 106 angegebenen Werten ersichtlich ist. Das breite, bindende, von Pd-Zuständen dominierte Maximum unterhalb der Fermikante sollte den mit Br/Te-Zuständen überlappenden Pd-d-Zuständen d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, die stark mit den Liganden wechselwirken, zuzuordnen sein. Das folgende, schmale, steile, quasi nicht-bindende Band direkt unterhalb der Fermikante kann den Pd d_{z^2} und d_{xy} Zuständen zugeordnet werden. Aus diesem Blickwinkel betrachtet entsprechen die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen den aus den kristallographischen Daten abgeleiteten Modell der Bindungswechselwirkungen, insbesondere in Hinblick auf attraktive homonukleare Te-Te Wechselwirkungen.

8.6.3 XANES Spektroskopie

Um einen Einblick in die Bindungssituation von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ zu erhalten, wurden XANES-Spektren an der Pd-K, Br-K und der Te- L_{III} -Kante von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ und den Referenzsubstanzen PdTe [51], PdTe₂ [52], PdBr₂ [49, 71] und K₂PdBr₆ [115] aufgezeichnet und ausgewertet. Die Spektren der letzteren vier Verbindungen wurden als Referenzen für Te(-II), Te(-I), Pd(+II) und Pd(+IV) verwendet. Die Energie einer Röntgenabsorptionskante für ein Atom hängt von dessen tatsächlichem Valenzzustand ab, und damit von seiner chemischen Umgebung. Die Energie verändert sich proportional zu der tatsächlich am Atom verbleibenden Elektronendichte, d.h. seiner Partialladung. Im günstigsten Fall — für stark ionische Verbindungen, d.h. kompletten Ladungsübertrag — kann die Absorptionskantenenergie direkt dem formalen Oxidationszustand zugeordnet werden. Meist ist aber die Elektronendichte am Atom nur geringfügig verändert, so daß man nur Aussagen über den Valenzzustand relativ zu dem in anderen Verbindungen machen kann. Ein nur teilweiser Ladungsübertrag kann dazu führen, daß Verbindungen, die ein Element in verschiedenen Valenzzuständen enthalten, trotzdem eine ähnliche Absorptionskantenlage haben können, wenn nur der generelle Ladungsübertrag in beiden Verbindungen verschieden ist. Der generelle Ladungsübertrag in einer Verbindung kann aber abgeschätzt werden, wenn man für eine Verbindung AB sowohl die Kantenlage der A- und B-Kante relativ zur Kante der Elemente A und B bestimmt, als auch die Kantenlagen weiterer Verbindungen, die entweder A und/oder B in ähnlicher chemischer Umgebung enthalten, kennt. So sollte sich ein konsistentes Bild der Bindungspolarität der Verbindung und der Einordnung des relativen Ladungsübertrags erhalten lassen.

Tabelle 8.6: Energie (in eV) der Wendepunkte der Pd-K, Br-K und Te- L_{III} -Röntgenabsorptionskanten.

	Pd-K	Br-K	Te- L_{III}
PdTe	24352.5	—	4342.7
PdTe ₂	24353.6	—	4343.3
PdBr ₂	24354.1	13475.6	—
K ₂ PdBr ₆	24356.6	13475.4	—
$\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$	24352.7	13476.4	4344.0

Die XANES-Spektren der oben erwähnten Verbindungen an der Palladium-K-Kante sind im oberen rechten Teil von Abbildung 8.12 auf Seite 110 dargestellt. Die senkrechten Linien schneiden die Kurven an ihren Wendepunkten, die aus den Nulldurchgängen der zweiten Ableitung der Kurven gewonnen wurden. Sie geben die Energie der Röntgenkante an. Die Kantenenergie der Pd(+IV)-Verbindung K₂PdBr₆ ist relativ zu den Kantenenergien der anderen Verbindungen um 2.5–4.1 eV zu höherer Energie verschoben, siehe auch Tabelle 8.6. Die Kantenenergie des $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist nahe der Kantenenergie von PdTe und somit die zweitniedrigste der gemessenen. Dies schließt einen Oxidationsszustand von Pd der größer als (+II) ist aus.

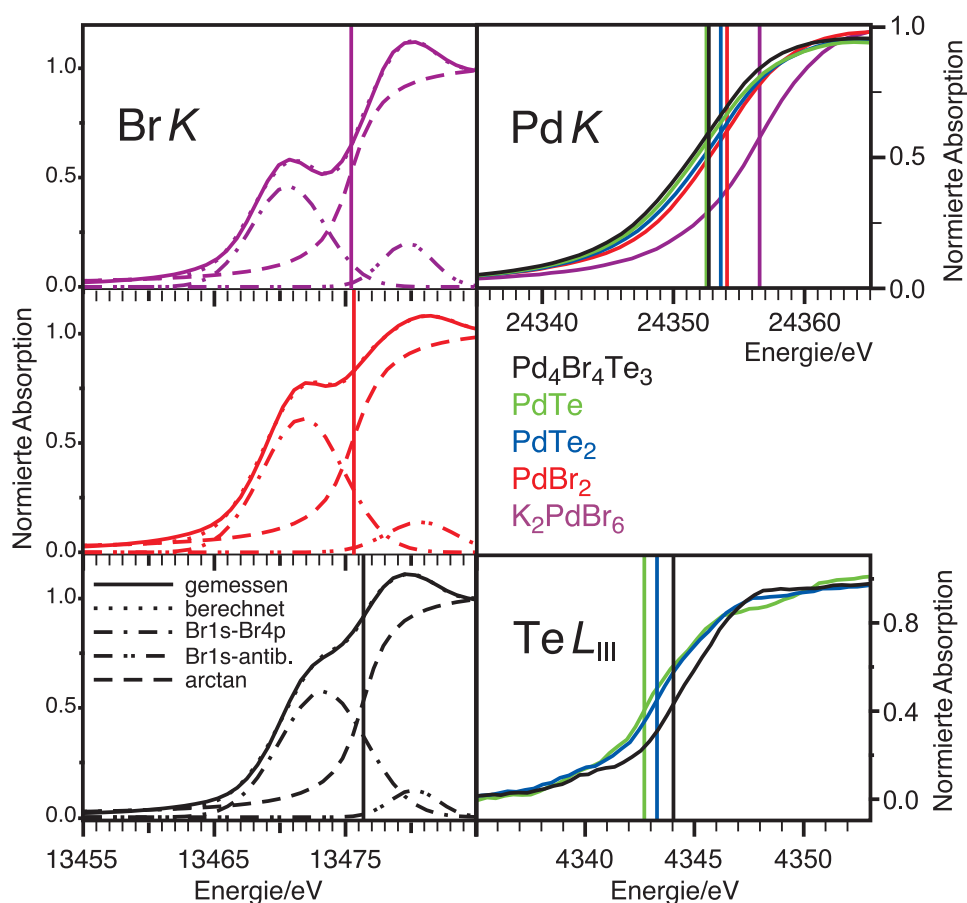


Abbildung 8.12: XANES Spektren von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$, PdTe , PdTe_2 , PdBr_2 und K_2PdBr_6 an der Pd-K-, Te- L_{III} und Br-K-Röntgenabsorptionskante.

Die Streuung der Kantenenergien der Pd (+II) Verbindungen über einen Energiebereich von 1.5 eV ist größer als die Messgenauigkeit von 0.2 eV. Dies lässt sich mit verschiedenen starkem Ladungsübertrag (unterschiedlicher Bindungspolarität) in den Verbindungen erklären. PdBr_2 zeigt die größte Bindungspolarität, gefolgt von PdTe_2 , $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ und PdTe . Chemisch ist dies sinnvoll, da Brom wegen seiner im Vergleich zu Tellur höheren Elektronegativität in der Lage sein sollte, Palladium stärker zu polarisieren. Der Unterschied zwischen PdTe_2 und PdTe lässt sich durch den schichtartigen Aufbau von PdTe_2 erklären. Dort liegen Doppelschichten aus Te-Atomen vor, die negativ polarisiert sind — d.h. die Bindung zwischen Pd und Te ist zumindest teilweise ionisch. In PdTe hingegen, das zwar formal Te(-II) enthält, ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen stärker kovalenter Natur.

Im linken Teil der Abbildung 8.12 sind die XANES-Spektren von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$, PdBr_2 und K_2PdBr_6 an der Br-K-Kante dargestellt. Die Vorkantenabsorptionen werden einem Br 1s - 4p Übergang zugeordnet. Dies wird auf den starken Überlapp der Br 4p- mit den Pd 4d-Orbitalen zurückgeführt, der einen durch die Anregung der Br 1s Elektronen hervorgerufenen Ladungsübertrag von Ligand zu Metall ermöglicht, ähnlich wie in [112] beschrie-

ben. Vergleichbare Vorkantenabsorptionsphänomene werden in Kupfer- und Nickeloxiden (Ladungsübertrag von O 2p-Orbitalen auf Metall 3d-Orbitale) [113] und Seltenerdmetallfluoriden (Ladungsübertrag von F 2p-Orbitalen auf Metall 4f-Orbitale) [114] beobachtet. Die Nachkantenabsorption kann mit dem Übergang von Elektronendichte in antibindende Orbitale erklärt werden. Zur Auswertung der Kantenlage wurde die Vor- und Nachkantenabsorption gausskurvenförmig angenähert und die Absorptionskante mit einer Arcustangensfunktion entfaltet. Die Kantenenergie wurde auf den Nulldurchgang der zweiten Ableitung der Arcustangensfunktion festgelegt. Die Kantenenergien der beiden Bromide sind ähnlich und die von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist relativ zu diesen um etwa 1 eV zu höherer Energie verschoben. Dies zeigt — wie schon die Kantenlagen der Palladiumkante — den stärkeren Ladungsübertrag in den Bromiden: Die Bindungssituation im Bromidtellurid ist weniger polar. Deswegen läßt sich weniger Elektronendichte an den Br-Atomen in $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ detektieren als an den Br-Atomen der Bromide. Formal gesehen ist dennoch allen Br-Atomen die Oxidationszahl (-I) zuzuordnen.

Die Te- L_{III} -Kanten-XANES-Spektren sind im unteren rechten Teil der Abbildung 8.12 gezeigt. Die Kantenenergie von PdTe ist die niedrigste der drei, die von PdTe₂ findet sich bei um 0.6 eV höherer Energie. Das weist auf stärker reduziertes Te in dieser Verbindung hin. Die Kantenlage von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist die höchste und relativ zu der von PdTe um 1.3 eV verschoben. Es scheint also auf den ersten Blick so, als ob die Te-Atome in $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ den niedrigsten Valenzzustand der drei Verbindungen aufweisen und sogar noch stärker reduziert sind als die in PdTe₂. Vergleicht man aber die Kantenenergien von PdBr₂, PdTe₂ und PdTe an der Palladiumkante, so zeigt sich die stärkere Bindungspolarität von PdTe₂ gegenüber den anderen tellurhaltigen Verbindungen. An der Tellurkante wirkt sich die stärkere Bindungspolarität von PdTe₂ dahingehend aus, daß sich seine Kantenenergie zusätzlich erniedrigt. Die Kantenenergien von PdTe und $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ sind an der Pd-Kante nahezu gleich, was für eine ähnliche Bindungspolarität spricht. Die Energien der Te-Kante von PdTe und $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ unterscheiden sich aber um 1.3 eV, d.h. Te hat in $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ einen signifikant höheren Oxidationszustand als in PdTe. Die Kantenenergien an der Te- bzw. Pd-Kante für PdTe₂ und $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ sind an beiden Kanten relativ zueinander um ähnliche Beträge verschoben, weisen also abgesehen von der Bindungspolarität eine ähnlich starke Reduktion von Te auf. Beides ist mit dem entworfenen Modell heteronuklearer Bindungswechselwirkungen und einem Oxidationszustand von $(-\frac{4}{3})$ für Te in $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ gut verträglich.

8.7 Zusammenfassung

$\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist vermutlich das erste Platinmetallhalogenidchalkogenid, das durch Festkörpersynthese hergestellt wurde. Die Anionen sind nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet, in der jeweils eine von 15 Positionen unbesetzt ist. Die Leerstellen befinden sich auf $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ in den Zentren pseudo-kuboktaedrischer $[\text{PdBr}_{\frac{2}{2}}\text{Te}_{\frac{2}{2}}]_6$ -Einheiten, die durch Kondensation von planarquadratischen $\text{PdBr}_{\frac{2}{2}}\text{Te}_{\frac{2}{2}}$ -Baueinheiten erzeugt werden. Ihre Verknüpfung erfolgt über Pseudo-Oktaederpaare. Die Palladiumatome besetzen 8 der 15 Oktaederlücken in der Anionenpackung. Die gruppentheoretische Verwandtschaft der Struktur von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ mit der NaCl-Typ-Struktur wurde durch Erstellung eines Bärnighausen-Stammbaums, der die Gruppe-Untergruppe-Beziehung vom Index 360 veranschaulicht, nachgewiesen. Die Valenzzuordnung erfolgte durch Vergleich interatomarerer Abstände, quantenchemische Rechnungen und Röntgennahkantenspektroskopie (XANES). Die Kantenenergien der Pd-K, Br-K, Te- L_{III} -Kanten der Verbindungen PdTe, PdTe₂, PdBr₂ und K₂PdBr₆ wurden mit denen von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ verglichen. Kurze Te-Te-Abstände (321.79(8) bis 331.74(9) pm), positive homonukleare Te-Te Kristallorbitalüberlapppopulationen und gegenüber Te(–II) erhöhte Bindungsenergien der Subvalenzelektronen zeigen an, daß Te in dem Bromidtellurid nicht vollständig reduziert ist.

9 K_2PdBr_6 - Synthese und Struktur

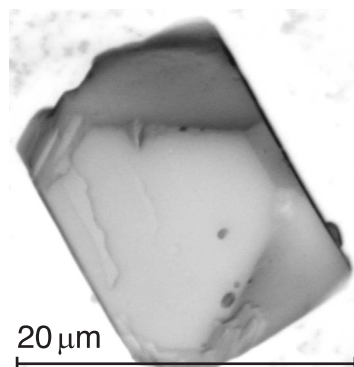


Abbildung 9.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von K_2PdBr_6

Als Referenzsubstanz für XANES wurde eine Pd (+IV)-Verbindung benötigt, die entweder Brom oder Tellur als einzigen negativ polarisierten Partner enthält. Die Wahl fiel auf das literaturbekannte K_2PdBr_6 [115]. Durch Auflösen von 51 mg Pd-Pulver in ca. 15 mL heisser, wässriger Lösung von HBr, die ca. 3 mL Br_2 enthielt, wurden $[\text{PdBr}_6]^{2-}$ (IV)-Ionen erzeugt. Abkühlen und Hinzufügen von in möglichst wenig Wasser gelösten 57 mg KBr führte zur Bildung von K_2PdBr_6 . Aus der auf 278 K abgekühlten Lösung fiel nach wenigen Stunden ein dunkelbraunrötliches Pulver aus. Dieses wurde von der Flüssigkeit separiert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. K_2PdBr_6 ist an Luft kurze Zeit beständig. Im Lauf von Monaten konnte Zersetzung beobachtet werden. Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung wurde mit Strukturdaten vom K_2PtCl_6 -Typ [116] angepasst [116], $Fm\bar{3}m$, $cF36$, $a = 1022.6(2)$ pm. Ein REM-Bild eines Kristalls ist in Abbildung 9.1 abgebildet. Die Struktur eines dieser Kristalle wurde erstmals mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Sie bestätigte die Isotypie zur K_2PtCl_6 -Typ-Struktur. Daten zur Röntgen-Einkristallstrukturanalyse sind in Tabelle 9.2 und 9.3 aufgeführt.

Tabelle 9.1: Interatomare Abstände in K_2PdBr_6 (in pm).

1	2	Abst.	Mult.
Pd	Br	245.91(6)	6
K	Br	362.57(2)	12
Br	Br	347.8(1)	4
Br	Br	377.1(1)	4

Tabelle 9.2: Daten zur Einkristallstrukturanalyse von K_2PdBr_6 .

<i>Kristallographische Daten</i>	
Pearsonsymbol	$cF36$
Raumgruppentyp	$Fm\bar{3}m$
Z	4
a/pm	1025.07(6)
$V/\times 10^6 \text{ pm}^3$	1077.11(11)
Molmasse/ gmol^{-1}	664.04
$\rho_{\text{röntg.}}/\text{gcm}^{-3}$	8.190
μ/mm^{-1}	24.68
<i>Datensammlung</i>	
Kristallgröße/ mm^3	$0.05 \times 0.05 \times 0.05$
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD-4
Strahlung/ Monochromator	Mo- $K\alpha$ / Graphit
Temperatur/K	293 ± 5
$\theta_{\min} / \theta_{\max}$	$3.44^\circ / 24.94^\circ$
vermessene Reflexe	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Anzahl der Reflexe	4117
<i>Datenreduktion</i>	
Absorptionskorrektur	keine
unabhängige Reflexe	74
Reflexe $I_0 > 3\sigma(I_0)$	70
R_{int}	0.0272
Verwendete Programme	SHELXL-97 [58]
<i>Verfeinerung</i>	
Anzahl der Variablen	7
$R(I_0 > 3\sigma(I_0))$	0.0146
R_1 (alle)	0.0162
wR (alle)	0.0320
goodness of fit	4.22
Extinktionskoeffizient	0.00091(15)
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}/\times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$	0.342, -0.192
Programm	SHELXL-97 [58]

Tabelle 9.3: Lage- und anisotrope Auslenkungsparameter in pm^2 von K_2PdBr_6 ($U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$).

Atom	Wyckoff	$x=y$	z	$U_{11} = U_{22}$	U_{33}
Pd	4a	0	0	155(3)	U_{11}
K	8c	$\frac{1}{4}$	0	443(6)	U_{11}
Br	24e	0	0.23989(6)	538(3)	176(3)

10 Zur Konstitution des Systems Palladium-Tellur

Die Kenntnis der Strukturen der Palladiumtelluride ermöglicht die pulverdiffraktometrische Ermittlung der Probenzusammensetzung. In Verbindung mit Thermoanalyse kann die Konstitution des Phasendiagramms Palladium-Tellur ermittelt werden. Im folgenden wird über die beobachteten thermischen Effekte und deren Interpretation berichtet. Da die beobachteten thermischen Effekte generell größtenteils in Einklang mit den von Schuster und Ipsen beobachteten [25] sind, wird hier deren Phasendiagramm —wie in [43] vorgefunden und in Abbildung 10.3 auf Seite 117 dargestellt— zugrunde gelegt. Die beobachteten thermischen Effekte sind als kleine schwarze und weiße Kästen eingetragen, wobei die schwarzen Kästen für thermisch invariante Übergänge stehen. Die weißen Kästen symbolisieren Übergänge, die bei verschiedener Probenzusammensetzung bei unterschiedlicher Temperatur stattfinden, sogenannte thermisch variante Effekte. Die Unterscheidung wurde hauptsächlich anhand der Signalform der Effekte getroffen. In Abbildung 10.1 ist ein Kurvenverlauf gezeigt, wie er für thermisch variante Übergänge typisch ist.

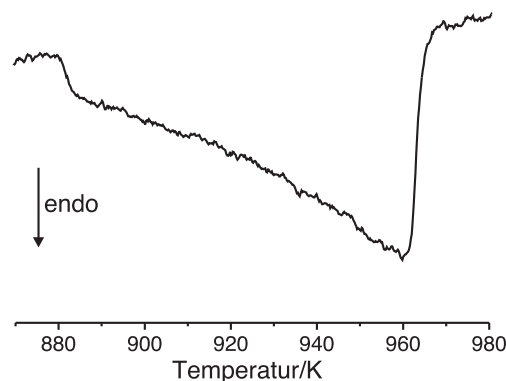


Abbildung 10.1: Effekt, der z. B. bei der langsamen Bildung der „ ξ “-Phase entsteht und dessen Verlauf von der Probenzusammensetzung abhängig ist.

Die folgenden Veränderungen am Phasendiagramm gegenüber dem Schusters und Ipsers wurden vorgenommen, das veränderte Phasendiagramm ist in Abbildung 10.2 auf Seite 116 graphisch dargestellt:

(1) Die Phase, die als „Pd₄Te“ beschrieben wurde, ist wahrscheinlich identisch mit Pd₁₃Te₃. Die Soliduslinie dieser Phase wurde zu einem Palladiumstoffmengenanteil von 81.25% verschoben. Der Verlauf einer für diese Substanz typischen Heizkurve ist in Abbildung 10.4 gezeigt.

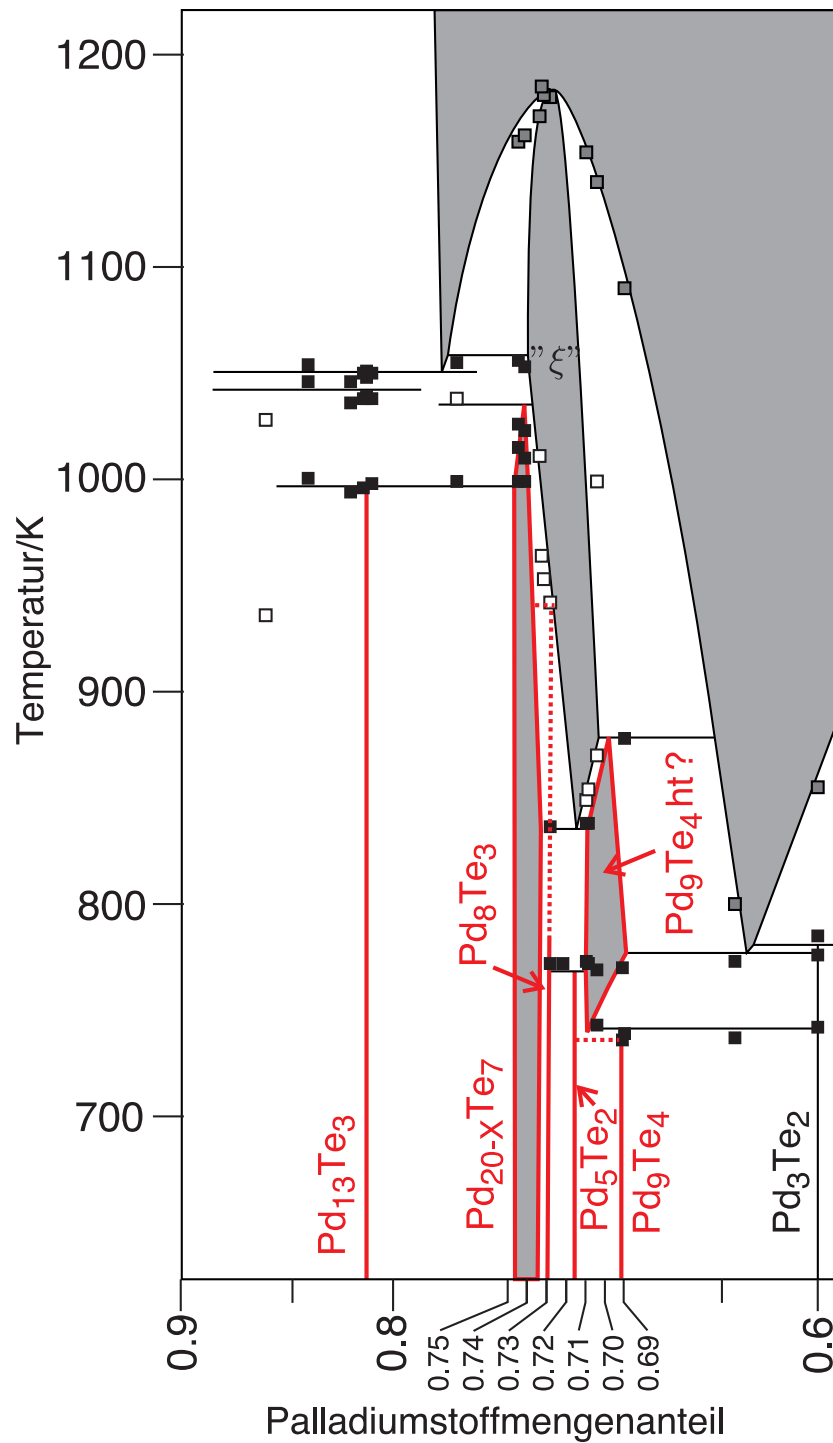


Abbildung 10.2: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems Pd-Te gemäß Schuster und Ipser [25]. Die Grafik wurde wie in [43] vorgefunden übernommen. Veränderungen sind durch rote Linien gekennzeichnet. Die beobachteten thermischen Effekte sind als kleine schwarze und weiße Kästen eingetragen, wobei die schwarzen Kästen für thermisch invariante Übergänge stehen. Graue Kästen kennzeichnen Ereignisse, die aufgrund Signalform und Enthalpie als Schmelzvorgänge interpretiert werden.

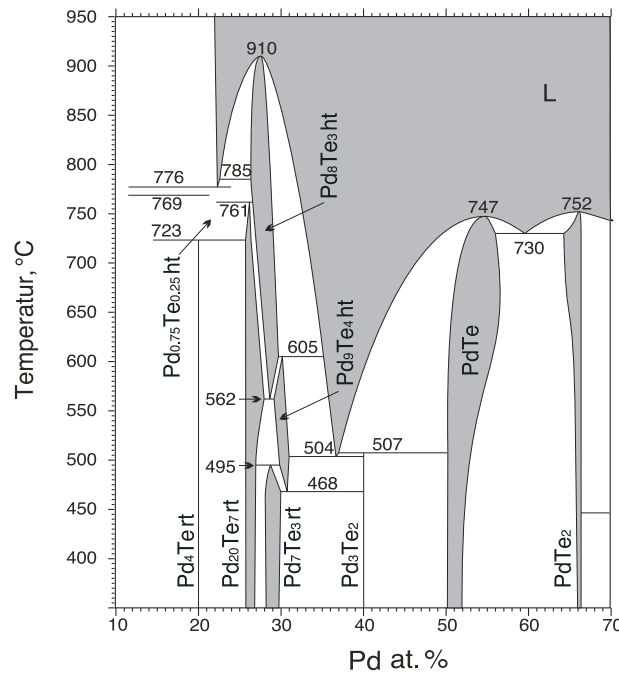


Abbildung 10.3: Das Phasendiagramm des Systems Palladium-Tellur wie von Schuster und Ipser publiziert [25]. Es wurden der Pauling-File-Datenbank entnommen [43].

Das thermische Verhalten der Phase kann nicht vollständig interpretiert werden. Der thermische Effekt bei ca. 998 K ist recht intensitätsschwach, und seine Intensität nimmt mit zunehmendem Gehalt an Pd_{20-x}Te₇ zu. Man könnte annehmen, daß dieser Effekt einer peritektoiden Zersetzung dieser Phase zuzuordnen wäre. Es bleibt dann aber fraglich, warum dieser Effekt auch in Messkurven von Proben mit einem Palladiumstoffmengenanteil von 81.25 bis 84% auftritt. Der zweite, intensitätsstarke Effekt bei ca. 1038 K ist bei Proben, die weniger als ca. 80% Palladiumstoffmengenanteil enthalten, nicht mehr prä-

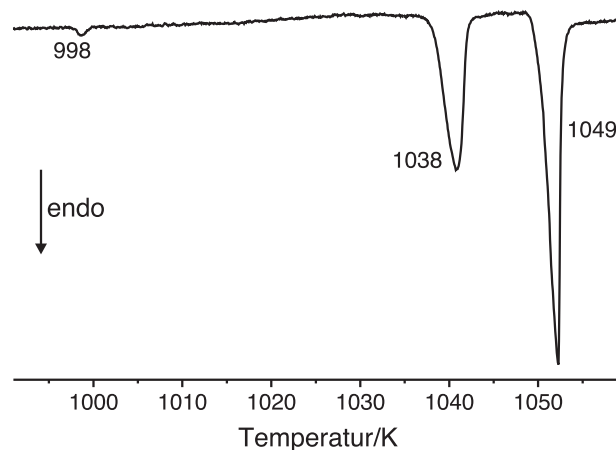
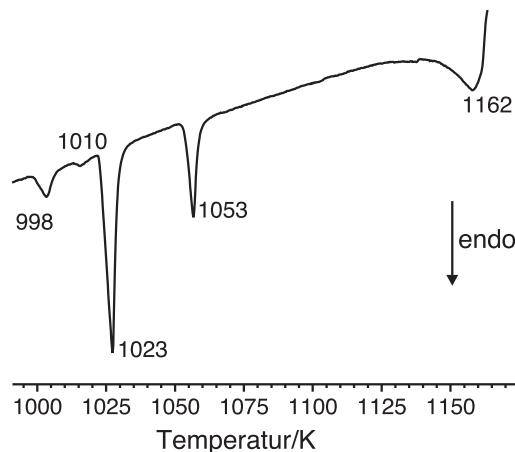


Abbildung 10.4: Typischer Verlauf einer Aufheizkurve einer Probe, die ca. 81.25% Palladiumstoffmengenanteil enthält.

Tabelle 10.1: Der Gitterparameter von röntgenographisch reinem $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ und in Gegenwart von $\text{Pd}_X\text{Te}_{X-1}$ ($X \approx 0.1$), und $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ ($X \approx 0$)

Phasen	$\text{Pd}_{1-X}\text{Te}_X$	$\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$	$\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$
Zweiphasig (Pd-Überschuß)	$a = 394.68(8) \text{ pm}$	$a = 1266.9(2) \text{ pm}$	
$\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$		$a = 1267.20(1) \text{ pm}$	
Zweiphasig (Te-Überschuß)		$a = 1267.35(6) \text{ pm}$	$a = 1181.4(2) \text{ pm}$
			$c = 1114.4(2) \text{ pm}$

sent. Eine Interpretation als Zersetzung der Phase $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ zu $\text{Pd}_{1-X}\text{Te}_X$ mit X ca. 0.1 und einer Phase mit einem Tellurstoffmengenanteil von ca. 25%, wie von Chattopadhyay et. al. [26] vorgeschlagen wird, ist deshalb unwahrscheinlich. Auch lieferte eine Probe mit einem Palladiumstoffmengenanteil von ca. 77% einen möglicherweise thermisch invarianten Effekt bei einer ähnlichen Temperatur. Der dritte, bei ca. 1049 K auftretende, in seiner Intensität wenig veränderliche Effekt lässt sich einer eutektoiden Reaktion zweier Phasen zuordnen. Da die Reaktionen zuvor nicht eindeutig und zweifelsfrei zugeordnet werden können, ist unklar, zwischen welchen Phasen diese Reaktion stattfindet. Die Deutung der beim Aufheizen einer Probe von palladiumreichen $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ auftretenden Effekte ist ähnlich schwierig. Eine für diese Verbindung typische Aufheizkurve ist in Abbildung 10.5 dargestellt. Hier werden nur die Temperaturen und die abgeschätzte Stärke der Effekte wiedergegeben: ca. 998 K, gering, ca. 1010 K, sehr gering, ca. 1023 K, stark. Da zwischen dem nächsten, mittelstarken Effekt bei ca. 1053 K und dem darauf folgenden sehr starken, hier bei ca. 1162 K auftretenden Effekt die Nulllinie nicht mehr vollständig erreicht wird, werden diese beiden Effekte als peritektische Zersetzung einer Phase und deren anschließendes, allmähliches Aufschmelzen gedeutet. Der Gitterparameter von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ verändert sich in Gegenwart seiner Nachbarphasen nicht wesentlich, siehe Tabelle 10.1, weswegen davon auszugehen ist, daß $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ keine signifikante Phasenbreite aufweist.

**Abbildung 10.5:** DSC-Aufheizkurve einer Probe von palladiumreichem $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$.

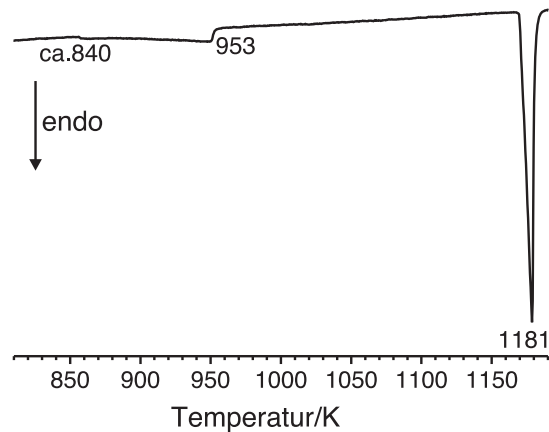


Abbildung 10.6: DSC-Aufheizkurve einer Probe von palladiumarmem $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$.

(2) Die in Pulverdiffraktogrammen eindeutig identifizierbare Phase Pd_8Te_3 wurde als Niedertemperaturphase bei einem Palladiumstoffmengenanteil von 72.7% eingefügt. Sie konnte unterhalb von 770 K je nach Palladiumstoffmengenanteil in der Ausgangszusammensetzung sowohl mit $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ als auch mit Pd_5Te_2 als jeweils einzige pulverdiffraktometrisch detektierbare Nachbarphase hergestellt werden. Werden solche Proben aufgeheizt, so sind nur die thermischen Effekte detektierbar, die auch in Proben, die nur palladiumarmes $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ bzw. Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 enthalten, nachweisbar sind. Für palladiumarmes $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ ist nur ein thermisch varianter, langgezogener Effekt detektierbar, wie in Abbildung 10.6 bzw. Abbildung 10.1 auf Seite 115 gezeigt ist. Dieser Effekt wird der allmählichen Zersetzung zur Hochtemperaturphase „ ζ “ zugeordnet. Weiteres Aufheizen zeigt dann einen sich hinziehenden, ausgeprägten thermischen Effekt, der als Aufschmelzen gedeutet wird.

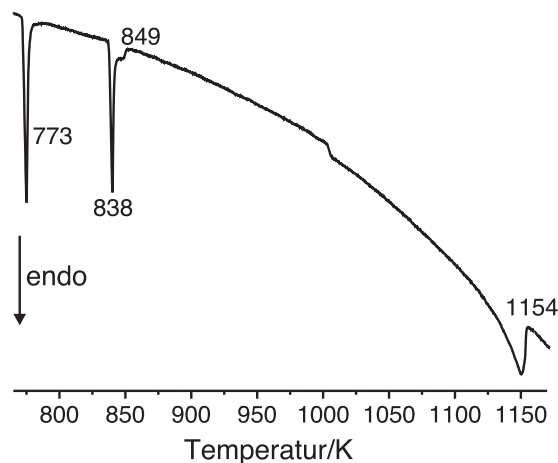


Abbildung 10.7: Aufheizkurve einer Probe, die ca. 70% Palladiumstoffmengenanteil enthält.

Der Verlauf der Aufheizkurve einer Probe, die ca. 70% Palladiumstoffmengenanteil enthält, ist in Abbildung 10.7 gezeigt. Beim Aufheizen von Proben, die neben Pd_8Te_3 noch Pd_5Te_2 enthalten, wird ein mittelstarker thermischer Effekt bei ca. 773 K gefunden. Dieser wird als Zersetzung von Pd_5Te_2 zu ht- Pd_9Te_4 und Pd_8Te_3 gedeutet. Bei weiterem Aufheizen der Proben tritt ein starker Effekt bei einer Temperatur von ca. 840 K auf. Er wird der Bildung der Hochtemperaturphase „ ξ “ zugeordnet. Dieser Effekt zeigt manchmal eine Schulter zu höherer Temperatur hin. Dieses Merkmal ist konsistent mit dem vorgeschlagenen Verlauf der Phasengrenzen der „ ξ “-Phase. Werden diese Proben noch weiter aufgeheizt, so tritt ein intensiver, sich hinziehender Effekt auf, der dem Schmelzen zugeordnet wird. Pd_8Te_3 zeigt keine mit den hier angewandten Methoden detektierbaren thermischen Effekte. Möglicherweise zersetzt es sich mit geringer Enthalpie zur „ ξ “-Phase oder schon bei tiefer Temperatur zu $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$. Die Gitterparameter von Pd_8Te_3 in verschiedenen Proben weichen nicht signifikant voneinander ab, siehe Tabelle 10.2. Dies erlaubt die Schlußfolgerung, daß Pd_8Te_3 keine signifikante Phasenbreite aufweist.

Tabelle 10.2: Vergleich der Gitterparameter verschiedener Proben von Pd_8Te_3 . Standardabweichungen der gemittelten Parameter sind aus der Varianz der Gitterparameter von 4 Präparaten berechnet.

Parameter	Mittel	Min.	Max.
a/pm	1481.0(8)	1479.9(5)	1482.2(3)
b/pm	466.8(2)	466.5(2)	467.18(6)
c/pm	1178.5(6)	1178.8(2)	1179.3(4)
$\beta/^\circ$	113.11(5)	113.03(3)	113.15(1)

(3) Die Phase Pd_5Te_2 kann als solche eindeutig und zweifelsfrei in Pulverdiffraktogrammen von Proben mit einem Palladiumstoffmengenanteil von 69.2% bis 72.3% identifiziert werden. Beim Aufheizen von Proben, die Pd_5Te_2 enthalten, wird ein mittelstarker thermischer Effekt bei ca. 773 K gefunden, der der Zersetzung von Pd_5Te_2 zu ht- Pd_9Te_4 und Pd_8Te_3 zugeordnet wird. Die Gitterparameter von Pd_5Te_2 verändern sich nicht signifikant von Probe zu Probe, siehe Tabelle 10.3. Auch Pd_5Te_2 scheint keine signifikante Phasenbreite aufzuweisen.

Tabelle 10.3: Vergleich der Gitterparameter verschiedener Proben von Pd_5Te_2 . Standardabweichungen der gemittelten Parameter sind aus der Varianz der Gitterparameter von 10 Präparaten berechnet.

Parameter	Mittel	Min.	Max.
a/pm	911.5(3)	910.8(1)	911.9(1)
b/pm	763.3(2)	763.6(2)	762.9(1)
c/pm	1390.2(4)	1389.4(2)	1390.7(2)

(4) Die von Schubert et. al. [23] als Pd_9Te_4 beschriebene Phase lässt sich in Pulverdiffraktogrammen von Proben, die in der Zusammensetzung zwischen Pd_5Te_2 und Pd_3Te_2 liegen, nachweisen. Das thermische Verhalten beim Aufheizen einer Probe, die Pd_9Te_4 enthält, ist in Abbildung 10.8 gezeigt. Das DSC-Diagramm einer Probe mit einem deutlichen Gehalt an Pd_3Te_2 ist in Abbildung 10.9 auf Seite 122 dargestellt. Bei Pd_9Te_4 handelt es sich um eine Tieftemperaturphase, da es sich unterhalb 735 K synthetisieren lässt. Beim Aufheizen von Proben, die in der Zusammensetzung zwischen Pd_9Te_4 und Pd_3Te_2 liegen, zeigt sich je nach Zusammensetzung bei ca. 738 K ein in der Größe variabler Effekt, der mit zunehmendem Te-Gehalt der Probe kleiner wird. Der Effekt wird als Resultat der Zersetzung des Pd_9Te_4 zu Pd_3Te_2 und „ht- Pd_9Te_4 “ interpretiert. Bei ca. 775 K tritt ein mit zunehmendem Pd_3Te_2 -Gehalt stärker werdender Effekt auf, der auf das Eutektikum zwischen „ht- Pd_9Te_4 “ und Pd_3Te_2 zurückgeführt wird. Bei weiterem Aufheizen zeigen die Proben einen weiteren Effekt, der wegen der fehlenden Basislinientrennung gegenüber dem Schmelzen als peritektische Zersetzung der „ht- Pd_9Te_4 “-Phase gedeutet wird.

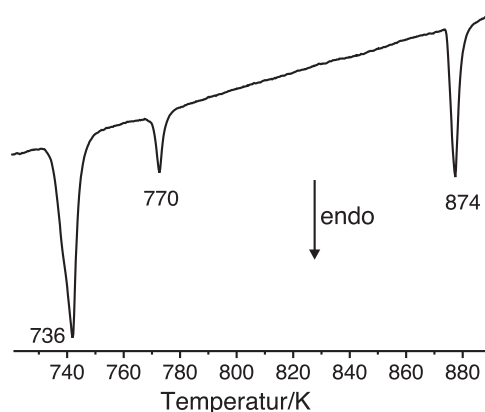


Abbildung 10.8: Aufheizkurve einer Probe, die Pd_9Te_4 enthält.

(5) Wie im Kapitel über Pd_5Te_2 berichtet wurde, konnten plättchenförmige Kristalle einer Verbindung, die sich beim Abkühlen in Pd_9Te_4 und Pd_5Te_2 zersetzten, erhalten werden. Diese Verbindung ist wahrscheinlich mit der „ht- Pd_9Te_4 “-Phase identisch. Bei Auswertung von Pulverdiffraktogrammen von Proben, die über 770 K erhitzt worden waren und die sowohl Pd_5Te_2 als auch Pd_9Te_4 enthielten, ergab sich, daß das Massenverhältnis von Pd_5Te_2 zu Pd_9Te_4 immer zwischen 2 und 3 lag. Dieser Befund legt den Schluß nahe, daß der Palladiumstoffmengenanteil der „ht- Pd_9Te_4 “-Phase an ihrer unteren Zersetzungsgrenze etwa 70.7% beträgt und sie sich gemäß des Hebelgesetzes in stets ähnlich große Anteile an Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 zersetzt. Der Anteil der beiden Phasen in den gezüchteten, plättchenförmigen Kristallen dürfte ähnlich dem in Pulverdiffraktogrammen gefundenen sein, wobei der Gehalt an Pd_9Te_4 aufgrund der Zwillingsbildung und Reflexüberlappung nicht gut quantifiziert werden konnte. Die Intensität der Pd_5Te_2 -Reflexe ist jedoch meist deutlich stärker, wie in Abbildung 7.3 auf Seite 76 erkennbar ist. Deswegen ist davon auszugehen, daß Pd_9Te_4 die Minoritätskomponente ist. Bei der Verwachsung koinzidieren die *c*-Richtung von Pd_5Te_2 und die *b*-Richtung von Pd_9Te_4 . Die strukturelle Verwandtschaft der beiden Phasen belegt Tabelle 7.8 auf Seite 84. Das legt nahe, daß auch die „ht- Pd_9Te_4 “-Phase strukturelle Ähnlichkeit zu diesen beiden Phasen zeigt.

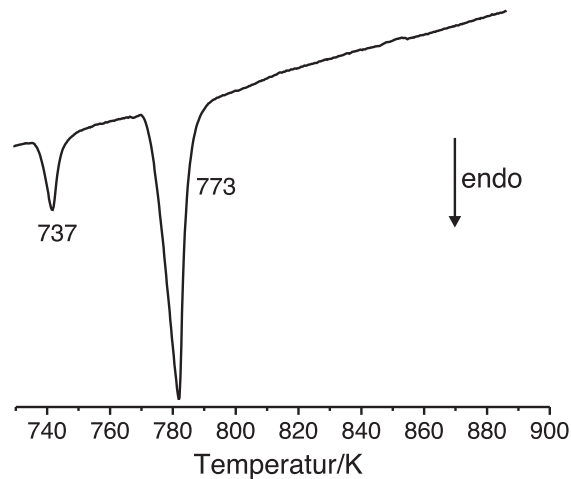


Abbildung 10.9: Aufheizkurve einer Probe, die Pd_9Te_4 und Pd_3Te_2 enthält. Der thermische Effekt des Schmelzens koinzidiert mit dem Effekt des Eutektikums, es lässt sich eine kleine Schulter bis ca. 800 K erkennen

Pulverdiffraktogramme von Proben, die zwischen 85% und 60% Stoffmengenanteil an Palladium enthielten und die langsam abgekühlt wurden, konnten vollständig und widerspruchsfrei mit den Strukturdaten der Verbindungen $\text{Pd}_{1-X}\text{Te}_X$, mit X ca. 0.1, [26], $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$, Pd_8Te_3 , Pd_5Te_2 , Pd_9Te_4 [23] und Pd_3Te_2 [24] angepasst werden. Diese Proben waren normalerweise ein- oder zweiphasig. Im Bereich zwischen 71.4% und 72.3% wurden meist drei- bzw. sogar vierphasige Proben erhalten, die $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$, Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 , manchmal zusätzlich Pd_8Te_3 enthielten. Dies lässt sich durch eine unterhalb von 840 K kinetisch gehemmte Rückbildung des Phasengleichgewichts aus $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ erklären.

Proben die in Eiswasser abgeschreckt wurden, unterscheiden sich entweder nicht wesentlich von denen, die langsam abgekühlt wurden, oder zeigen breite Reflexe. Aufgrund der Reflexbreite war dann eine eindeutige Zuordnung nicht immer möglich, denn ein Pulverdiffraktogramm einer komplizierten Tieftemperaturphase, das breite Reflexe und damit deutliche Reflexüberlappung zeigt, ist nicht zweifelsfrei von einem Pulverdiffraktogramm einer möglicherweise einfacheren Hochtemperaturphase zu unterscheiden. Zusätzliche Reflexe wurden aber nicht detektiert.

11 Zusammenfassung

Die palladiumreichen Telluride $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, Pd_8Te_3 und Pd_5Te_2 wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und strukturell charakterisiert. Hindernisse bei der Kristallzucht, die durch das thermische und kinetische Verhalten der Verbindungen bedingt sind, wurden durch Kristallzucht mittels chemischen Transports umgangen. Zusätzlich wurde durch Synthese von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ erstmals über eine Festphasensynthese Zugang zu einem weiteren Platinmetallhalogenidchalkogenid geschaffen. Die Synthese der Palladiumtelluride erfolgte bei Temperaturen im Bereich von 730 K bis 1200 K unter Zusatz von Palladiumchlorid oder Palladiumbromid in evakuierten Quarzglasampullen. Röntgen-Pulverdiffraktometrie wurde zur Phasenanalyse, in Kombination mit Thermoanalyse zur Ermittlung des thermischen Verhaltens einzelner Phasen und der Phasenbeziehungen herangezogen. Die strukturelle Charakterisierung erfolgte mittels Röntgen-Einkristallbeugungsmethoden. Die Strukturen wurden zu einfachen Strukturtypen in Beziehung gesetzt, wenn möglich mittels Gruppe-Untergruppe-Analyse. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen und magnetische Messungen gestatteten die Ermittlung der Eigenschaften einzelner Verbindungen. XANES-Untersuchungen an $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ und Referenzsubstanzen gaben Aufschluß über die Valenzzustände der Komponenten in $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$. Ergebnisse von extended-Hückel-Rechnungen lieferten Einblicke in Charakteristika der Elektronenstruktur der Verbindungen.

Die Kristallstrukturen von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, Pd_8Te_3 , Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 leiten sich alle vom Wolfram-Typ ab. Bei $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$, $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ und Pd_8Te_3 konnte der Strukturbezug anhand eines Gruppe-Untergruppe-Stammbaums nachvollzogen werden. Für Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 [23] beschränkt sich die Beziehung auf die Metrik. Zwischen Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 besteht eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung.

In $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ ordnen sich die Te-Atome nach dem Motiv der kubischen Laves-Phase MgCu_2 an. In den Telluriden $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ und Pd_8Te_3 sind die Te-Atome nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung angeordnet. In Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 sind die Te-Atome nach dem Motiv einer hexagonal kubisch dichtesten Packung angeordnet. Die Pd-Atome ergänzen die Te-Teilstruktur zu spezifischen Ordnungsvarianten der Wolfram-Typ-Struktur. In $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$, Pd_8Te_3 und Pd_5Te_2 besetzen die Palladiumatome Oktaederlücken und Tetraederlücken der Motive der dichtesten Packungen. Nicht alle Lücken sind besetzt. Die Besetzung von OL und TL in einer kubisch dichtesten Packung und der Bezug zur Wolfram-Typ-Struktur ist in Abbildung 11.1 auf Seite 124 verdeutlicht. Die Leerstellen sind in $\text{Pd}_{20-x}\text{Te}_7$ fast isotrop über die ganze Struktur verteilt während in den tellurreicheren Verbindungen Pd_8Te_3 und Pd_5Te_2 die Leerstellen in Schichten parallel zur *bc* bzw. *ab*

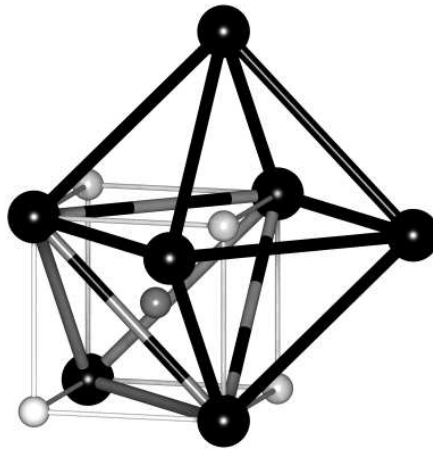


Abbildung 11.1: Beziehung zwischen einer Ordnungsvariante der kubisch innenzentrierten Wolfram-Typ-Struktur und einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der alle Tetraederlücken und Oktaederlücken besetzt sind. Die schwarzen Kugeln repräsentieren einen Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung, in der die weißen Kugeln die Oktaederlücken und die grauen Kugeln die Tetraederlücken besetzen. Die Anordnung der Kugeln entspricht der der Atome im BiF_3 -Typ, in der die Bi-Atome sich nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung anordnen, deren Tetraederlücken und Oktaederlücken von F-Atomen besetzt sind.

-Ebene gehäuft auftreten. Abgesehen von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ genügen alle Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{Pd}_{3-Y}\square_Y\text{Te}$. Y gibt den auf den Tellurstoffmengenanteil der Verbindungen bezogenen Anteil der Leerstellen an. Tabelle 11.1 fasst die wesentlichen Merkmale der metrischen und gruppentheoretischen Beziehungen der Phasen zur Wolfram-Typ-Struktur und Leerstellenausordnung zusammen.

Die Te-Atome sind in den Verbindungen möglichst isotrop verteilt, meiden sich also maximal. Leerstellen in den Verbindungen führen zu erheblichen Verzerrungen der Pd-Teilstruktur, wobei die Te-Teilstruktur annähernd unverzerrt bleibt.

Als Triebkraft für die Ausordnung der Atome und die Strukturverzerrung wird die Maximierung heteronuklearer Bindungswechselwirkungen gesehen. Diese Schlußfolgerung wird durch die Abstandsspektren der Strukturen und die berechneten Kristallorbitalüberlapppopulationen gestützt. Gemäß den Kristallorbitalüberlapppopulationen ist die positive Bindungswechselwirkung zwischen Palladium und Tellur entscheidend für den Zusammenhalt der Verbindungen. Daten der Leitfähigkeits- und magnetischen Messungen von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ und $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ sind im Einklang mit verminderter Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Mit Ausnahme von $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ zeigen die Telluride lokale Minima der Zustandsdichte am Fermi-Niveau.

Die Abfolge der Strukturen ist vergleichbar mit der bei messingartigen Phasen. Diese zeigen mit zunehmender Valenzelektronenkonzentration Leerstellen in Strukturen, die Ordnungsvarianten der Wolfram-Typ-Struktur darstellen. Bei Erhöhung der Valenzelektro-

Tabelle 11.1: Strukturelle Gemeinsamkeiten und Unterschiede der metallreichen Palladiumtelluride mit Palladiumstoffmengenanteilen von mehr als 60%.

Verbindung	a/a_W	b/a_W	c/a_W	\mathbb{I}	t	k	Y	Raumgruppe	Pearson-symbol
$\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$	4	4	4	64	1	64	-	$Fd\bar{3}m$	$cF128$
$\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{14}$	$2\sqrt{3}$	228	8	28	$\frac{1}{7}(\text{OL}) + \frac{X}{7}(\text{TL})$	$R\bar{3}$	$hR81 - 3X$
Pd_8Te_3	$\sqrt{22}$	$\sqrt{2}$	4	288	24	24	$\frac{1}{3}(\text{OL})$	$C2/c$	$mC44$
Pd_5Te_2	$2\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\frac{4\sqrt{3}}{3}$	-	-	-	$\frac{1}{2}(\text{TL})$	$Pbca$	$oP56$
Pd_9Te_4	$2\sqrt{2}$	$\sqrt{6}$	$\frac{4\sqrt{3}}{3}$	-	-	-	$\frac{3}{4}(\text{TL})$	$P2_1/c$	$mP52$

a_W : Gitterparameter der volumengleichen Wolfram-Struktur-Typ Unterzellen.

Y : Leerstellenanteil bezogen auf den Tellurstoffmengenanteil. OL: Oktaederlücke, TL: Tetraederlücke.

\mathbb{I} : Gesamtindex, t : Drehanteil, k : Translationsanteil des Gruppe-Untergruppe-Übergangs.

nenzahl über einen kritischen Wert wird ein neuer Strukturtyp, der eine Ordnungsvariante der hexagonal dichtesten Packung darstellt, gebildet. Zunehmender Tellurstoffmengenanteil und damit zunehmende Valenzelektronenkonzentration bedingt einen Wandel von leerstellenfreiem $\text{Pd}_{13}\text{Te}_3$ zu leerstellenhaltigem $\text{Pd}_{20-X}\text{Te}_7$ und Pd_8Te_3 . Bei weiter zunehmender Valenzelektronenkonzentration bilden sich Pd_5Te_2 und Pd_9Te_4 , die lediglich metrisch mit der Wolfram-Typ-Struktur verwandt sind. Die Anordnung der Te-Atome in diesen beiden Phasen kann als Zwischenstufe eines Strukturwandels hin zu leerstellenhaltigen Ordnungsvarianten mit hexagonaler Abfolge dicht gepackter Schichten von Te-Atomen aufgefasst werden. Wie die leerstellenhaltigen Palladiumtelluride zeigen auch messingartige Phasen lokale Elektronendichteminima am Fermi-Niveau.

$\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ ist vermutlich das erste Platinmetallhalogenidchalkogenid, das durch Festkörpersynthese hergestellt wurde. Die Anionen sind nach dem Motiv einer kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet, in der jeweils eine von 15 Positionen unbesetzt ist. Die Leerstellen befinden sich auf $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ in den Zentren pseudo-kuboktaedrischer $[\text{PdBr}_2\text{Te}_2]_6$ -Einheiten, die durch Kondensation von planarquadratischen PdBr_2Te_2 -Baueinheiten erzeugt werden. Ihre Verknüpfung erfolgt über Pseudo-Oktaederpaare. Die Palladiumatome besetzen 8 der 15 Oktaederlücken in der Anionenpackung. Die gruppentheoretische Verwandtschaft der Struktur von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ mit der NaCl-Typ-Struktur wurde durch Erstellung eines Bärnighausen-Stammbaums, der die Gruppe-Untergruppe-Beziehung vom Index 360 veranschaulicht, nachgewiesen. Die Valenzzuordnung erfolgte durch Vergleich interatomarerer Abstände, quantenchemische Rechnungen und Röntgennahkantenspektroskopie (XANES). Die Kantenenergien der Pd-K, Br-K, Te- L_{III} -Kanten der Verbindungen PdTe, PdTe₂, PdBr₂ und K₂PdBr₆ wurden mit denen von $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ verglichen. Kurze Te-Te-Abstände (321.79(8) bis 331.74(9) pm) und positive homonukleare Kristallorbitalüberlapppopulationen und gegenüber Te(-II) erhöhte Bindungsenergien der Subvalenzelektronen zeigen an, daß Te in dem Bromidtellurid nicht vollständig reduziert ist.

Literaturverzeichnis

- [1] P. S. Herle and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1858–1864.
- [2] P. A. Maggard and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 814–820.
- [3] P. A. Maggard and J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 838.
- [4] F. Grønvold, A. Kjekshus, and H. Haraldsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1962**, 317, 91–104.
- [5] T. E. Weirich, R. Pöttgen, and A. Simon, *Z. Kristallogr. NCS*, **1997**, 212, 301.
- [6] B. Harbrecht and R. Leersch, *J. Alloys Compd.*, **1996**, 238, 13–17.
- [7] B. Harbrecht and G. Örlygsson, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 3377 – 3383.
- [8] B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. NCS*, **1999**, 214, 5–6.
- [9] R. Dronskowski, A. Simon, and P. Plambeck-Fischer, *Z. Kristallogr.*, **1992**, 198, 101–110.
- [10] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 2560–2562.
- [11] B. Harbrecht, M. Conrad, T. Degen, and R. Herbertz, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 255, 178–182.
- [12] R. L. Abdon and T. Hughbanks, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 2414.
- [13] M. Conrad, F. Krumeich, and B. Harbrecht, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1454.
- [14] F. Krumeich, M. Conrad, H.-U. Nissen, and B. Harbrecht, *Philos. Mag. Lett.*, **1998**, 78, 257.
- [15] Matthias Conrad, *Tantalreiche Telluride*, Dissertation, Universität Dortmund, **1997**.
- [16] M. Conrad, F. Krumeich, and B. Harbrecht, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, A 294-296, 37–40.
- [17] M. Conrad and B. Harbrecht, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 3094.
- [18] L. D. Gulay and I.D. Olekseyuk, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 376, 131–138.
- [19] L. D. Gulay, M. Daszkiewicz, and A. Pietraszko, *Acta Crystallogr.*, **2007**, E63, i188.
- [20] F. Thümmel, Z. Ding, and H. Kleykamp, *J. Alloys Compd.*, **2004**, 376, 131–138.
- [21] V. S. Khar'kin, R. M. Imamov, and S. A. Semiletov, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Neorganitscheskie Materialy*, **1968**, 10, 1801–3.

- [22] K. Schubert and W. Wopersnow, *J. Less-Common Met.*, **1977**, 51, 35–44.
- [23] P. Matković and Schubert K., *J. Less-Common Met.*, **1978**, 166, P39–P46.
- [24] K. Schubert and P. Matković, *J. Less-Common Met.*, **1977**, 52, 217–220.
- [25] H. Ipser and W. Schuster, *J. Less-Common Met.*, **1986**, 125, 183–195.
- [26] G. Chattopadhyay, Y. J. Bhatt, and S. K. Khera, *J. Less-Common Met.*, **1986**, 123, 251–266.
- [27] F. Grønvold and E. Røst, *Acta Chem. Scand.*, **1956**, 10, 1620–1634.
- [28] M. Kelm, A. Görtzen, H. Kleykamp, and H. Pentinghaus, *J. Less-Common Met.*, **1990**, 166, 125–133.
- [29] W. S. Kim, G. Y. Chao, and L. J. Cabri, *J. Less-Common Met.*, **1990**, 162, 61–74.
- [30] W. S. Kim, *J. Geol. Soc. Korea*, **1986**, 22, 146–160.
- [31] Z. S. Medvedeva, M. A. Klochko, V. G. Kuznetsov, and S. N. Andreeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1961**, 6, 886–887.
- [32] R. A. Yakshibaev, N. N. Mukhamadeeva, and V. N. Konev, *Inorg. Mat.*, **1991**, 27, 1755–1757.
- [33] K. van Con and H. Rodot, *Comp. Rend.*, **1965**, 260, 1908–1910.
- [34] R. Blachnik, M. Lasocka, and U. Walbrecht, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 48, 431–438.
- [35] Y. G. Asadov, G. B. Gasymov, K. M. Dzhafarov, and L. V. Rustamova, *Sov. Phys. Cryst.*, **1991**, 36, 84–86.
- [36] R. V. Baranova and Z. G. Pinsker, *Sov. Phys.-Cryst.*, **1969**, 14, 214–217.
- [37] A. van der Lee and J. L. de Boer, *Acta Crystallogr.*, **1993**, pages 1444–1446.
- [38] J. Peters, O. Conrad, B. Bremer, and B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1996**, 622, 1823–1832.
- [39] S. Bhan and H. Kudielka, *Z. Metalkde.*, **1978**, 69, 333–336.
- [40] L. J. Cabri, J. F. Rowland, J. H. G. Laflamme, and J. M. Stewart, *Can. Mineral.*, **1979**, 17, 589.
- [41] P. Bayliss, *Can. Mineral.*, **1990**, 28, 751.
- [42] L. J. Cabri, *CIM Spec.*, **1981**, 23, 188.
- [43] P. Villars, K. Cenzual, J. L. C. Daams, F. Hulliger, H. Okamoto, K. Osaki, and A. Prince; Basic database for crystal structures, Pauling File, Adresse zur Zeit der Fertigstellung dieser Dissertation: <http://crystdb.nims.go.jp>, **2008**.

- [44] V. S. Khar'kin, R. M. Imanov, and S. A. Semiletov, *Sov. Phys.-Cryst.*, **1970**, 14, 779–781.
- [45] Ch. J. Raub, V. B. Compton, T. H. Geballe, B. T. Matthias, J. P. Maita, and G. W. Hull Jr., *J. Phys. Chem. Solids*, **1965**, 26, 2051–2057.
- [46] Philips Analytical, X'Pert Plus (1.0), Almelo, **1999**.
- [47] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.*, **1967**, 22, 151–152.
- [48] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65–71.
- [49] C. Wannek, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **1997**.
- [50] A. F. Wells, *Z. Kristallogr.*, **1938**, 100, 189–194.
- [51] A. Kjekshus and W. B. Pearson, *Can. J. Phys.*, **1965**, 43, 438–449.
- [52] A. Kjekshus and F. Grønvold, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, 13, 1767–1774.
- [53] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus, Jana2000. Structure determination software programs. Institute of Physics, Praha, Tschechische Republik, **2000**.
- [54] G. M. Sheldrick and K. Harms, XCAD4 Programm zur LP-Korrektur, Universität Göttingen, **1988**.
- [55] Stoe & Cie, Program Package for X-ray Diffraction, Version 2.75, Darmstadt (Germany), **1996**.
- [56] Stoe & Cie GmbH, X-Area v1.20, **2003**.
- [57] Stoe & Cie, X-SHAPE (2.02)-Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction, Darmstadt(Germany), **2001**.
- [58] G. M. Sheldrick, SHELXL-97 A Program Package for the Solution and Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen(Germany), **1997**.
- [59] H. Hertz, *Ann. Phys. Chem.*, **1887**, 267, 983–1000.
- [60] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **1905**, 322, 132–148.
- [61] A. Thompson, D. Vaughan, J. Kirz, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kortright, I. Lindau, P. Pianetta, A. Robinson, J. Underwood, G. Williams, and H. Winick, *X-Ray data booklet*, Lawrence Berkely National Laboratory, University of California, 2nd Ed., **2001**.
- [62] W. Crawford Dunlop Jr., In *Methods of Experimental Physics*, K. L. Horovitz and V. A. Johnson, Ed., Academic Press, **1968**, Vol. 6, Part B, 33ff.
- [63] G. A. Landrum and W. V. Glassey, YAEHMOP, Yet another extended Hückel Molecular Orbital Package, **1999**.
- [64] L. Chen and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2146–2150.

- [65] H. Bärnighausen, *MATCH, Commun. Math. Chem.*, **1980**, 9, 139–175.
- [66] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2004**, 630, 1519–1537.
- [67] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry*, Kluwer Academic Publishers, 1st ed., **1983**.
- [68] H. Wondratschek and U. Müller, *International Tables for Crystallography, Volume A1, Symmetry Relations between Spacegroups*, Kluwer Academic Publishers, 1st ed., **2004**.
- [69] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J. M. Pérez-Mato, and M. I. Aroyo, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33(4), 1190–1191.
- [70] E. Kroumova, J. M. Perez-Mato, and M. I. Aroyo, *J. Appl. Cryst.*, **1998**, 31(4), 646.
- [71] G. Thiele and K. Brodersen, Zur Strukturchemie der Halogenide der Platinmetalle, In *Fortschritte der chemischen Forschung*, Vol. 10, pages 631–673. Springer-Verlag, **1968**.
- [72] M. Janetzky and B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2004**, 630, 1732.
- [73] M. Janetzky and B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **2006**, 632, 837–844.
- [74] E. Y. Garcia and D. G. Löffler, *J. Chem. Eng. Data*, **1985**, 30, 304–305.
- [75] Stoe & Cie, X-RED (1.02)-Data Reduction Program, Darmstadt(Germany), **2001**.
- [76] J. Stöhr, W. Müller, and H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33b, 1434–1437.
- [77] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, *Intermetallics*, **2004**, 12, 713–720.
- [78] F. Stein, M. Palm, and G. Sauthoff, *Intermetallics*, **2005**, 13, 1056–1074.
- [79] T. Ohba, Y. Kitano, and Y. Komura, *Acta Crystallogr.*, **1984**, C40, 1–5.
- [80] J. B. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, 49, 3107–3114.
- [81] R. K. McMullan and Å. Kvik, *Acta Crystallogr.*, **1990**, B46, 390–399.
- [82] M. von Stackelberg and H. R. Müller, *Naturwiss.*, **1951**, 19, 456–457.
- [83] J. S. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros, *Science*, **1965**, 150, 1713–1714.
- [84] N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys*; Dover Publishing, Inc., 1958.
- [85] A. Bondi, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 68, 441–451.
- [86] K. Neining, H. W. Rotter, and G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1997**, 623, 710–718.
- [87] S. V. Volkov, Z.A. Fokina, and N. I. Timoshchenko, *Rev. Chim. Min.*, **1983**, 20, 776–785.
- [88] M. Paulus and G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1991**, 598/599, 253–258.

- [89] K. Neiningen and G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 923–925.
- [90] G. Thiele, M. Köhler-Degner, K. Wittmann, and G. Zoubek, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 897–898.
- [91] K. Neiningen, H. W. Rotter, and G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 1814–1818.
- [92] H. Ajaz, M. Wagener, C. Reiner, and H.-J. Deiseroth, *Z. Kristallogr.*, **2006**, Suppl. 24, 166.
- [93] H. Ajaz, M. Wagener, and H.-J. Deiseroth; 13. Fachgruppentagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, 18. -19. Sept. 2006, RWTH Aachen, Kurzzreferate P 064. , **2006**.
- [94] D.-K. Seo, M.-H. Whangbo, K. Neiningen, and G. Thiele, *J. Solid State Chem.*, **1998**, 137, 206–210.
- [95] M. Paulus and G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, 588, 69–76.
- [96] H. J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser, X. Wang, H. Ajaz, and L. Kienle, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8418 –8425.
- [97] L. Wöhler and F. Martin, *Dtsch. Chem. Ges.*, **1909**, 42, 3958.
- [98] L. Wöhler and F. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1925**, 149, 377–386.
- [99] G. Thiele and P. Woditsch, *Angew. Chem.*, **1969**, 81, 706–707.
- [100] G. Thiele, M. Steiert, D. Wagner, and H. Wochner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 516, 207–213.
- [101] H.-G. von Schnering, J.-H. Chang, M. Freiberg, K. Peters, E.-M. Peters, A. Ormeci, L. Schröder, G. Thiele, and C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, 109–116.
- [102] M. Janetzky, C. Pietzonka, U. Müller, T. Ressler, B. Harbrecht, et. al., *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 9882–91.
- [103] M. Janetzky and B. Harbrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.*, **2005**, 22, 70.
- [104] Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik; Neue Serie, Gruppe II: Atom- und Molekularphysik, Bd. 2, Magnetische Eigenschaften der Koordinations- und metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle, Springer-Verlag, **1966**.
- [105] H.-G. von Schnering, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, F. R. Wagner, Yu. Grin, and G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 562–522.
- [106] D. H. Guthrie and J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 3290–3295.
- [107] Arno Ritter, *Oxotantalate-Synthese, Struktur, Eigenschaften*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2000**.
- [108] A. Ritter, T. Lydssan, and B. Harbrecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1791–1795.

- [109] Jürgen Köhler, Gunnar Svensson, and Arndt Simon, *Angew. Chem*, **1992**, 104, 1463–1483.
- [110] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, 5th ed., **1984**.
- [111] S. Jobic, P. Deniard, R. Brec, and J. Rouxel, *Z. Anorg. Allg. Chem*, **1991**, 598/599, 199.
- [112] Z. Hu, B. Kaindl, and G. Meyer, *J. Alloys Compd.*, **1998**, 274, 38–41.
- [113] Z. Hu, B. Kaindl, S. A. Warda, D. Reinen, F. M. F. de Groot, and B. G. Müller, *Chem. Phys.*, **1998**, 232, 63–74.
- [114] Z. Hu, B. Kaindl, and B. G. Müller, *J. Alloys Compd.*, **1997**, 246, 177–185.
- [115] J. A. A. Ketelaar and J. F. van Walsem, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **1938**, 57, 964–966.
- [116] R. J. Williams, D. R. Dillin, and W. O. Milligan, *Acta Crystallogr.*, **1973**, B29, 1369–1372.

Anhang

Danksagung

Prof. Dr. B. Harbrecht danke ich für Anregungen und Diskussionen und für das Schaffen der Rahmenbedingungen, die diese Arbeit möglich machten. Prof. Dr. W. Massa danke ich für die Übernahme des Koreferates und die Bereitschaft auch über nicht alltägliche Probleme der Einkristallstrukturanalyse zu diskutieren.

Oliver Happel danke ich für die Durchführung der ICP-MS-Messungen und die Datenaufbereitung dieser Messdaten.

Prof. Dr. T. Ressler und Arbeitskreis danke ich für die Durchführung der XANES und die Aufbereitung der Messdaten.

Clemens Pietzonka danke ich für die Durchführung der magnetischen Messungen, die Datenaufbereitung und -analyse.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Müller für die große Hilfe bei der Erstellung des Stammbaumes für $\text{Pd}_4\text{Br}_4\text{Te}_3$ und die Hilfe beim Verfassen der Publikation über diese Verbindung.